Untersuchungen über das Temperaturverhalten von Hallkonstante und elektrischer Leitfähigkeit zwischen 80 und 1000° K an der Mischkristallreihe Kupfer-Palladium mit regelloser und geordneter Atomverteilung

von

Günter Rennollet

Saarbrücken 1969

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542718_0066

Untersuchungen über das Temperaturverhalten von Hallkonstante und elektrischer Leitfähigkeit zwischen 80 und 1000° K an der Mischkristallreihe Kupfer-Palladium mit regelloser und geordneter Atomverteilung

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität des Saarlandes

vorgelegt von

Dipl.-Physiker Günter Rennollet

Völklingen/Saar

Saarbrücken 1969

Tag der mündlichen Prüfung: 31. März 1969

Dekan: Prof. Dr. K.-D. Dietze

Berichterstatter: Prof. Dr. H. J. Seemann

Prof. Dr. C. v. Fragstein

Meinen Eltern in Dankbarkeit

gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Professor Dr. H. J. Seemann im Institut für Metallphysik und Metallkunde der Universität des Saarlandes durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Seemann, möchte ich an dieser Stelle für die Stellung des interessanten Themas, für die wissenschaftliche Betreuung und die mir jederzeit gewährte Unterstützung meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Herrn Privatdozent Dr. H. Ruppersberg danke ich für seine Unterstützung bei den Röntgenuntersuchungen und Herrn Dipl.-Physiker G. Scherer für seine wertvollen Diskussionsbeiträge.

Den Herren Professoren Dr. C.v. Fragstein, Dr. W. Dawihl und Dr. A. W. Maue danke ich für ihren Beitritt zur Gutachter- und Prüfungskommission.

Ferner danke ich Herrn A. K. Fendler, der an der Entwicklung der elektronischen Geräte einen wesentlichen Anteil hatte, und Herrn H. Loris stellvertretend für die gesamte Werkstatt für die sorgfältige Ausführung der Arbeiten beim Bau eines Teiles der Meßapparatur.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Das System Kupfer-Palladium	3
3.	Versuchsdurchführung	
3.1.	Legierungen und Probenform	5
3.2.	Magnetfeld	6
3.3.	Primärstrom	7
3.4.	Meßapparatur für Halleffekt und elektrischen Widerstand	
3.4.1.	bei tieferen Temperaturen	7
3.4.2.	bei höheren Temperaturen	9
3.5.	Messung der Hallspannung und Berechnung der Hallkonstante und der elektrischen Leitfähigkeit	11
3.6.	Wärmebehandlung der Proben	13
3.7.	Röntgenuntersuchungen	13
4.	Theoretische Grundlagen für Halleffekt und elektrische Leitfähigkeit	14
5.	Versuchsergebnisse	
5.1.	Konzentrationsabhängigkeit der Hallkonstante und des spezifischen elektrischen Widerstandes für verschiedene Behandlungszustände und Temperaturen	
5.1.1.	Hallkonstante	17
5.1.2.	Spezifischer elektrischer Widerstand	20
5.2.	Temperaturverhalten der Hallkonstante und des spezifischen elektrischen Widerstandes	
5.2.1.	Verhalten der reinen Komponenten Kupfer und Palladium	21
5.2.2.	Verhalten der Legierungen im Cu_3Pd-Gebiet	22

Seite

5.2.3. Verhalten der Legierungen im CuPd-Gebiet 25
5.2.4. Verhalten der Legierungen ohne Überstrukturen 26
5.3. Verfolgen der Ordnungseinstellung an Hand von Widerstand-Temperatur-Kurven 28
5.4. Einfluß geringer Eisenzusätze auf die Hallkonstante und den elektrischen Widerstand der Legierung Cu/Pd 85/15 29

6. Diskussion der Meßergebnisse
6.1. Starres Bandmodell und Einfluß der Ordnungseinstellung auf die Elektronenstruktur und die Hallkonstante 31
6.2. Temperaturabhängigkeit der Hallkonstante 36
6.2.1. Temperaturverhalten der Hallkonstante in Legierungen mit überwiegender Elektronenleitung (regellose Cu-reiche Legierungen) 37
6.2.2. Temperaturverhalten der Hallkonstante unter Berücksichtigung des d-Bandes (Pd-reiche Legierungen) 39
6.2.3. Temperaturverhalten der Hallkonstante der reinen Metalle Kupfer und Palladium 42
6.2.4. Temperaturverhalten der Hallkonstante in Legierungen mit gemischter Leitung (geordnete Phasen) 44
6.3. Ordnungs- Unordnungsübergänge 47

7. Zusammenfassung 49

8. Literaturverzeichnis 51

9. Abbildungen 53

1. Einleitung

Es gibt zahlreiche experimentelle und theoretische Methoden zum Studium der Elektronenstruktur in Metallen. Die Untersuchung der Hallkonstante und der elektrischen Leitfähigkeit und insbesondere deren Temperaturverhalten, womit sich diese Arbeit befaßt, ist nur ein kleiner Ausschnitt aus diesem Forschungsgebiet.

Uber die Temperaturabhängigkeit der Hallkonstante von reinen Metallen und Metall-Legierungen liegen nur verhältnismäßig wenige Ergebnisse vor, da die Messung der Hallkonstante insbesondere bei hoher Temperatur durch verschiedene Faktoren sehr erschwert wird. Um jedoch einen Fortschritt zu erreichen, sind wie COOPER und RAIMES[1] ausführen, "eine größere Zahl verläßlicher Messungen an vielen Legierungen über einen weiten Temperaturbereich nötig". So soll unsere Arbeit einen Beitrag liefern, diesem Ziel etwas näher zu kommen.

Warum haben wir nun gerade das Legierungssystem Kupfer-Palladium für unsere Untersuchungen ausgewählt? Dafür sprechen mehrere Gründe:
Bei der Untersuchung von Legierungen besteht einmal die Möglichkeit, zahlreiche Parameter wie etwa die Valenzelektronenkonzentration und damit die Anisotropie der Fermifläche kontinuierlich mit einem Legierungszusatz zu ändern, desweiteren Änderungen der Elektronenstruktur bei Ordnungsvorgängen zu verfolgen und auch Veränderungen in der Elektronenstreuung und deren Anisotropie bei regelloser und geordneter Atomverteilung zu erfassen.

Diese Möglichkeiten sind in dem Kupfer-Palladium-System mit seiner lückenlosen Mischkristallbildung und durch seine in fester Phase ablaufenden Übergänge von regelloser zu geordneter Atomverteilung in besonderer Weise gegeben.

Ein weiterer Anlaß, das Kupfer-Palladium-System für unsere Untersuchungen auszuwählen, ist darin zu sehen, daß diese Mischkristallreihe in unserem Institut teilweise schon Gegenstand von Halleffektmessungen[2] und von Untersuchungen des Widerstandsverhaltens im transversalen Magnetfeld[3] war.

2. Das System Kupfer-Palladium

Kupfer und Palladium bilden bei hohen Temperaturen im festen Zustand eine lückenlose Mischkristallreihe mit einer statistisch regellosen kubisch flächenzentrierten Struktur. Unterhalb kritischer Temperaturen T_c finden in der festen Phase Ordnungsvorgänge in den Legierungen statt, die in der Nähe der stöchiometrischen Zusammensetzungen Cu_3Pd und CuPd liegen.

Im Cu_3Pd-Gebiet erfolgt der Übergang von der ungeordneten zu der geordneten Atomverteilung bei sehr langsamer Abkühlung unterhalb von etwa 470° C, wobei sich die geordnete Phase noch einmal in eine α'- und α''-Phase aufteilt. Nach JONES und SYKES[4] erstreckt sich die α'-Phase von ca. 8 - 18 Atom-% Pd, die α''-Phase von ca. 18 - 28 Atom-% Pd. Die α'-Phase hat eine kfz. Gitterstruktur vom Cu_3Au-Typ, d.h. die Pd-Atome besetzen die Ecken und die Cu-Atome die Flächenmitten der Elementarzelle. In dem daran anschließenden α''-Gebiet ändert sich die Struktur bei der Einstellung der geordneten Atomverteilung: das kfz. Gitter geht in ein tetragonales, flächenzentriertes Gitter mit einem Achsenverhältnis c/a = 0,98 bei 25 Atom-% Pd über. Die Ordnung erstreckt sich nicht durchgehend über den ganzen Kristall, sondern nur über bestimmte Bereiche, den Antiphasendomänen, die gegeneinander um den sog. Verwerfungsvektor verschoben sind. WATANABE und OGAWA[5], HIRABAYASHI und OGAWA[6] sowie SCHUBERT u.a.[7] schlagen auf Grund von Elektronen- und Röntgenbeugungsaufnahmen eine eindimensionale Antiphasendomänenstruktur mit einer Domänengröße M_3 = 8,48 - 4,77 Atomabständen für geordnete Legierungen von 18,5 - 25 Atom-% Pd und eine zweidimensionale Antiphasendomänenstruktur der Perioden M_3 = 5,6 - 3,1, M_1 = 6,8 - 3,3 Atomabstände für geordnete Legierungen von 26 bis ca. 29 Atom-% Pd vor. Die Antiphasendomänenstruktur wird jeweils von den elementar tetragonal flächenzentrierten Zellen gebildet, die Periode von M ändert sich mit der Legierungszusammensetzung.

Die Legierungen des CuPd-Gebietes, dessen Ordnungsbereich sich von etwa 35 Atom-% Pd bis knapp unterhalb 50 Atom-% Pd erstreckt, haben über 600° C eine ungeordnete kfz. Atomverteilung. Mit der Ordnungseinstellung ist eine Phasenumwandlung verbunden: das kfz. Gitter geht in ein krz. Gitter über. Die Cu-Atome verteilen sich auf die Eckplätze, die Pd-Atome auf die innenzentrierten Plätze der Elementarzelle (CsCl-Gitter).

3. Versuchsdurchführung

3.1. Legierungen und Probenform

Eine umfassende Untersuchung der Kupfer-Palladium-Mischkristallreihe erfordert wegen des Auftretens von Ordnungsgebieten in diesem System eine große Zahl von Legierungen verschiedenster Konzentrationen. Die Messungen wurden deshalb an 18 Proben folgender Zusammensetzung durchgeführt: 0, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 38, 40, 42, 45, 50, 55, 60, 70, 80, 90 und 100 Atom-% Pd mit Restanteil Cu.

Diese Legierungen wurden uns als Bleche von 0,1 mm Dicke in dankenswerter Weise von der Fa. Degussa, Zweigniederlassung in Hanau zur Verfügung gestellt. Es ist uns ein angenehmes Bedürfnis, der Fa. Degussa und insbesondere den Herren Dr. O. Loebich und Dr. M. Clasing für ihre freundliche Bereitwilligkeit und ihre Bemühungen, unseren Wünschen nachzukommen, herzlich zu danken.

Nach Angaben der Fa. Degussa wurden zur Herstellung der Legierungen dreifach elektrolysiertes Kupfer und ein besonders gereinigter Palladiumschwamm verwendet. Die einzelnen Legierungen sind aus den reinen Metallen im Induktionsofen unter Argon in Al_2O_3-Tiegeln erschmolzen und in Kupferkokillen von 7 mm Durchmesser vergossen. Aus den Gußbolzen wurden die Bleche mit Zwischenglühungen an 0,2 mm Dicke abgewalzt, dann nach einer Glühung von 1/2 Stunde bei 700° C unter Hochvakuum auf das gewünschte Endmaß von etwa 0,1 mm Dicke weitergewalzt. Der Kaltverformungsgrad beträgt einheitlich 50 %.

Aus diesen Blechen wurden die Versuchsproben zur Bestimmung des Halleffekts und des elektrischen Widerstandes ausgeschnitten; die Probendimensionen betragen: 50 x 5 x 0,1 mm^3 für Hallkonstantebestimmungen und 50 x 3 x 0,1 mm^3 für elektrische Leitfähigkeitsmessungen. Die Dicke und Breite der Bänder, die in die Rechnung für Hallkonstante bzw. Leitfä-

higkeit eingehen, ergab sich als Mittelwert aus 12 Messungen mit einer Mikrometerschraube über die gesamte Probe; der Meßfehler bei der Dickenbestimmung dürfte etwa 1 % betragen. An die Proben wurden als Stromzuführungen 0,5 mm dicke Kupferdrähte und als Potentialabgriffe zur Messung der Hallspannung und des Spannungsabfalles zur Berechnung des elektrischen Widerstandes 0,25 mm dicke Drähte aus Kupfer angepunktet.

Das von uns gebaute Punktschweißgerät besteht im wesentlichen aus einem Schweißtransformator, einem elektronischen Zeitgeber zum Einstellen der Schweißzeit und einem Regeltransformator zum Variieren des Schweißstromes. Die Schweißzeit konnte von 1/10 Sekunde bis 15 Sekunden, der Schweißstrom von 0 bis ca. 30 Ampere kontinuierlich eingestellt werden. Der Schweißfunke wird zwischen zwei angespitzten, vertikal übereinanderstehenden Kohleelektroden erzeugt. Um eine störende Erwärmung in den Proben beim Anpunkten der Potentialabgriffe zu vermeiden, ist die Probe in unmittelbarer Nähe der Schweißstelle zwischen zwei Kupferplatten zur besseren Wärmeabführung eingespannt.

3.2. Magnetfeld

Das für die Halleffektmessungen erforderliche Magnetfeld wird in einem wassergekühlten mit stabilisierten Gleichstrom betriebenen Elektromagneten nach Prof. Lange (Fa. Leybold, Köln) erzeugt. Der Polschuhabstand beträgt sowohl bei den Tieftemperatur- als auch bei den Hochtemperaturmessungen einheitlich 25 mm, der Polschuhdurchmesser 100 mm. Bei einem Erregerstrom von 11 Ampere erzeugt der Magnet eine Feldstärke von 9100 Gauß. Bei dieser Feldstärke wurde auch die Mehrzahl aller Messungen durchgeführt. Das Magnetfeld wurde mit einem Kernresonanz-Magnetfeldmesser (AEG) ausgemessen. Die Feldinhomogenität durfte für das Auftreten eines noch erkennbaren Kernresonanzsignals nicht größer als 0,5 Oersted mm sein, was von diesem Magneten noch erreicht wurde. Die Meßgenauigkeit hängt davon ab, wie genau die Resonanz

eingestellt und die Resonanzfrequenz mit einem Frequenzmesser gemessen werden kann; sie beträgt etwa 0,5 %.

3.3. Primärstrom

Als Spannungsquelle für den durch die Probe fließenden Strom dienten sechs parallel geschaltete 2 Volt-Einzelzellen eines Bleiakkumulators, die während der Stromentnahme mit etwa der gleichen Stromstärke über ein stabilisiertes Ladegerät nachgeladen wurden. Die Zellen übten demnach eine Pufferwirkung aus, und der Primärstrom konnte damit während der Dauer der Messung konstant gehalten werden. Für die Halleffektmessungen wurden je nach Widerstand der Proben 1 - 2 Ampere und für die Leitfähigkeitsmessungen etwa 0,15 - 0,25 Ampere über einen Schiebewiderstand eingeregelt. Die Stromstärke konnte aus dem Spannungsabfall an einem 10^{-3} Ohm-Normalwiderstand mit einer Genauigkeit von 0,5 % bestimmt werden.

3.4. Meßapparatur für Halleffekt und elektrischen Widerstand

3.4.1. Bei tieferen Temperaturen

Die Hallproben bzw. die Widerstandsstreifen werden zwischen zwei aufeinandergeschraubten Kupferplatten von 100 mm Länge, 80 mm Breite und 8 mm Dicke fest eingeklemmt. Bild 1 zeigt die Draufsicht der Meßapparatur für tiefe Temperaturen. In beide Kupferplatten sind Vertiefungen und Nuten eingefräßt, die die Probe und die Keramik-Isolierröhrchen für die verschiedenen Zuleitungen und Abgriffe zum Messen der Hallspannung, des elektrischen Widerstandes und der Temperatur aufnehmen. Der eine Potentialabgriff zur Messung der Hallspannung wird zur Vermeidung von Induktionen im Magnetfeld direkt über die Probe hinweg, aber elektrisch isoliert durch ein dünnes Glimmerplättchen auf die andere Seite gebogen und zusammen mit dem anderen Abgriff in einem Zwei-Loch-Isolierröhrchen nach außen geführt. Dünne Glimmerfolien isolieren

die Probe elektrisch gegen die Kupferplatten und dienen gleichzeitig zum Temperaturausgleich. Zur Messung der Temperatur wird ein Kupfer-Konstantan-Thermoelement benutzt, das an einem Zwei-Kanalkompensationsschreiber angeschlossen ist.

Über die Breite wurden durch jede der beiden Kupferplatten drei Kanäle mit 4 mm Durchmesser gebohrt, an die auf beiden Seiten Kupferröhrchen als Zu- und Ableitungen für flüssigen Stickstoff angelötet sind. Der flüssige Stickstoff wird von einem über der Apparatur stehenden 50 l fassenden Dewar-Gefäß über einen Dosierhahn und einen flexiblen und isolierten Messingschlauch durch die Kupferplatten geleitet. Die Ableitungsröhrchen sind u-förmig gebogen, so daß der Flüssigkeitsspiegel des Stickstoffs wie in einem U-Rohr oberhalb der Kupferplatten stehen kann. Alle Stickstoffleitungen sind zur Wärmeisolation mit Asbestschnur umwickelt. Die gesamte Meßapparatur ist in zwei 100 mm dicke Styroporplatten eingebettet, die gerade zwischen die Feldspulen des Elektromagneten passen. In beide Styroporplatten sind zwei zylinderförmige Öffnungen geschnitten, in die die Polschuhe des Magneten auf einen Abstand von 25 mm eingefahren werden können. Zwischen den Kupferplatten und den Polschuhendflächen befindet sich auf jeder Seite noch je eine ca. 5 mm dicke Styroporisolierschicht.

Mit dem Dosierventil kann die durch die Kupferplatten fließende Stickstoffmenge so geregelt werden, daß sich nach einer gewissen Wartezeit jede Temperatur zwischen Zimmertemperatur und der Siedetemperatur des flüssigen Stickstoffs einstellt. Die gute Wärmeleitfähigkeit des Kupfers verhindert einen störenden Temperaturgradienten, während andererseits die Wärmeträgheit der dicken Kupferplatten die Probe weitgehend vor äußeren Temperaturschwankungen schützt. Die Bestimmung des Temperaturverlaufs der Hallkonstante zwischen der Temperatur des flüssigen Stickstoffs und Raumtemperatur nimmt für eine Probe wegen der Wartezeiten bis zur Einstellung des Temperaturgleichgewichts etwa 8 Stunden in Anspruch.

3.4.2. Bei höheren Temperaturen

Die Bestimmung des Temperaturganges des elektrischen Widerstandes bereitet keine großen Schwierigkeiten, die Messung der Hallspannung bei höheren Temperaturen dagegen wird durch thermische Störeffekte beträchtlich erschwert. Transversale Temperaturgradienten führen bei Halleffektmessungen zu Thermospannungen an den Potentialabgriffen, die wesentlich größer sein können als die zu messende Hallspannung. Um diese Störeffekte so klein wie möglich zu halten, muß für eine konstante Temperaturverteilung über der Probe gesorgt werden; desweiteren dürfen Heizleiter, Stromleitungen, Potentialabgriffe und Probe während des eingeschalteten Magnetfeldes ihre Lage durch die Lorentzkräfte nicht ändern, da Vibrationen auch zu beträchtlichen Schwankungen der Hallspannung führen.

Der Ausdehnung der Meßapparatur in der Höhe waren durch die Polschuhe des Elektromagneten Grenzen gesetzt. Man mußte darauf bedacht sein, den Luftspalt möglichst klein zu halten, um noch ein brauchbares und vor allem ein noch homogenes Magnetfeld zu erreichen. Dies stellte vor allem an den zu konstruierenden Ofen mit einer möglichst konstanten Temperaturverteilung gewisse Anforderungen. Unter diesen Voraussetzungen erwies sich nach eingehenden Voruntersuchungen die folgende Konstruktion als sehr günstig:
In einem rechteckigen 85 x 64 x 14 mm^3 großen Kästchen aus einer warmfesten und paramagnetischen Kupfer-Nickel-Legierung liegt fest eingeklemmt der Heizleiter, eine 78 x 51 x 2,5 mm^3 messende Graphitplatte (Elektrographit EF 49, Fa. Schunk & Ebe, Giessen), die in Abständen von 3 mm mäanderförmig eingesägt ist. In diesen 65 mm langen Einschnitten liegen 0,5 mm dicke Oxydkeramikplättchen zur elektrischen Isolation und zur Erhöhung der mechanischen Stabilität. Der Heizkörper wird von einer 3,0 mm dicken Kupfer-Nickel-Platte abgedeckt, auf der die Probe festgeklemmt ist. Die Draufsicht in Bild 2 vermittelt eine Übersicht über die Lage des Heizöfchens und die Hallprobe innerhalb des Rezipienten.

Von Boden, Wänden und Abdeckplatte des Heizraumes ist der Graphitheizkörper mit 0,5 mm starken Oxydkeramikplättchen elektrisch isoliert. Die Probe wird von einer 5 mm dicken Wärmeausgleichsplatte aus der gleichen Legierung gegen die Abdeckplatte des Ofens gepreßt und in ihrer Lage fixiert. Abdeckplatte und Wärmeausgleichsplatte haben die gleichen Vertiefungen und Nuten wie schon in Abschnitt 3.4.1. beschrieben zur Aufnahme der Probe und der Keramikisolierröhrchen der verschiedenen elektrischen Leitungen; dünne Glimmerfolien isolieren die Probe elektrisch gegen die beiden Halteplatten. Zwei Pallaplat-Thermoelemente, deren Lötstellen die Probe in verschiedenen Entfernungen von der Mitte berühren, dienen zur Temperaturanzeige an dem Kompensationsschreiber.

Der eigentliche Rezipient wurde aus einer Scheibe Schmiedemessing ausgedreht. Er hat einen Außendurchmesser von 180 mm, einen Innendurchmesser von 108 mm und wird von einem 4 mm dicken Messingdeckel über eine Gummidichtung vakuumdicht verschlossen. Um den Rezipienten befindet sich eine Wasserkühlung. Das Heizöfchen ist mit dem Boden des Rezipienten fest verschraubt. Die Zuleitungen für den Ofen, die Stromzuführungen für die Probe, die Potentialabgriffe für Hallspannung und elektrischen Widerstand und die Thermoelementschenkel gelangen gesondert durch drei 8 mm im Durchmesser messende Röhren über Vakuumdurchführungen aus dem Rezipienten. Über ein viertes Rohr (14 mm Durchmesser) kann der Rezipient wahlweise evakuiert oder mit Schutzgas gefüllt werden. Alle Hochtemperaturmessungen wurden in einem Vakuum von $p \leq 10^{-5}$ Torr durchgeführt.

Die Lage der Meßapparatur zwischen den Polschuhen des Elektromagneten und die Vorkehrungen zur Wärmeisolation zeigt die Schnittzeichnung in Bild 3. Zwischen Heizöfchen und Boden bzw. Deckel des Rezipienten liegen der Reihe nach je eine Glimmerplatte, je eine 0,1 mm dicke Molybdänplatte und je eine 3 mm dicke Filzplatte aus Graphit zur Wärmeisolation. Durch das Aufschrauben des Deckels wird die Platte über der Probe fest gegen das Heizöfchen gedrückt und die

Probe in ihrer Lage fixiert. Die gesamte Meßapparatur nimmt zwischen den Polschuhen des Magneten einen 25 mm breiten Raum ein. Um eine bessere Temperaturverteilung über dem gesamten Ofen zu erreichen, wurde der Magnet in vertikale Richtung gedreht, so daß der Ofen in waagerechter Stellung zwischen die Polschuhe zu liegen kommt.

Die Stromversorgung des Heizöfchens erfolgt über ein von uns gebautes, elektronisch stabilisiertes Gleichstromgerät. Die Leistungsaufnahme des Ofens beträgt bei einer Temperatur von ca. 650° C in einem Vakuum von $p = 10^{-5}$ Torr etwa 150 Watt. Die im Gefolge von kleineren Spannungsschwankungen auftretenden Temperaturspitzen werden durch die Wärmeträgheit des gesamten Ofenkörpers geglättet.

3.5. Messung der Hallspannung und Berechnung der Hallkonstante und der elektrischen Leitfähigkeit

Die Hallspannung, die in der Größenordnung von 10^{-6} Volt liegt, wird mit einem Keithley Millimikrovoltmeter, Modell 148, gemessen. Der Eingangswiderstand des Gerätes ist je nach verwandtem Meßbereich größer als 10^5 Ohm. Die ohne angelegtes magnetisches Feld auftretende Nullspannung an der Probe und die Thermospannungen zwischen den Potentialabgriffen werden durch die Nullpunktsunterdrückung am Nanovoltmeter kompensiert. Zur Erhöhung der Meßgenauigkeit wird die am Nanovoltmeter angezeigte Hallspannung am Kompensationsschreiber während einer bestimmten Zeitdauer parallel zur Temperatur geschrieben.
Anderungen der Thermospannung im Magnetfeld werden durch Umpolen der Magnetfeldrichtung nach jeder Messung eliminiert. Der Meßvorgang zur Ermittlung der Hallspannung verläuft wie folgt: bei einer Primärstromrichtung wird die Hallspannung bei Magnetfeldrichtung 1 und bei Magnetfeldrichtung 2 gemessen, und die Hallspannung U_H gemäß $U_H = (|U_1| + |U_2|)/2$ bestimmt; danach wird die Primärstromrichtung umgekehrt und die gleiche Messung wiederholt.

Von Fall zu Fall wurden bei jeder Stromrichtung zwischen 4 und 8 Messungen durchgeführt, so daß sich ein Meßpunkt im allgemeinen als Mittelwert aus 8 bis 16 Einzelmessungen zusammensetzt. Die Zeitdauer für ein Meßpunkt liegt zwischen 5 und 15 Minuten.

Die Hallkonstante wird nach der bekannten Formel:

$$R = U_H \cdot \frac{d}{I \cdot B} \qquad (1)$$

berechnet. Dabei bedeuten:

R	Hallkonstante	$[cm^3/A \cdot sec]$
U_H	Hallspannung	[Volt]
d	Dicke der Probe	[cm]
I	Primärstrom	[Ampere]
B	magnetische Induktion	$[Volt \cdot sec/cm^2]$

Die Meßgenauigkeit der Hallkonstante wird einmal von den für Probendicke, Magnetfeld, Primärstrom und Hallspannung ermittelten Fehlern und zum anderen von den von der jeweiligen Meßtemperatur abhängenden thermischen Schwankungen der Hallspannung bestimmt. Bei Raumtemperatur liegt der gesamte Absolutfehler zwischen 3 und 4 %; die Messungen bei Stickstofftemperatur sind mit einem Maximalfehler von etwa 5 % behaftet, während oberhalb von 700° C der Meßfehler auf 8 - 10 % ansteigt. Die Reproduzierbarkeit der Messungen ist wesentlich besser; die Hallkonstante konnte bei Raumtemperatur mit einer Schwankung von etwa 1 % reproduziert werden und bei 650° C noch mit einer Schwankung von 4 %.

Der spezifische elektrische Widerstand wird aus dem Spannungsabfall an der Probe und der Probengeometrie bestimmt. Da der Spannungsabfall an den gleichen dünnen Blechen gemessen wird, liegt der Absolutfehler, der in der Hauptsache aus der Probengeometrie herrührt, bei ca. 2 %.

Bei der Berechnung von Hallkonstante und elektrischem Widerstand wurde die thermische Ausdehnung der Proben nicht berücksichtigt.

3.6. Wärmebehandlungen der Proben

Wie wir schon in einer früheren Untersuchung am System Silber-Palladium festgestellt haben[8], hängt der Absolutbetrag der Hallkonstante wesentlich von der Vorgeschichte des Materials, d.h. von der mechanischen und thermischen Vorbehandlung der Proben, ab. Deshalb wurden in dieser Arbeit neben dem Temperaturverhalten noch der Einfluß einer 50 %-igen Kaltverformung, der Ordnungseinstellung nach langsamen Abkühlen und der Einfluß des Abschreckens von 700° C auf die Hallkonstante und den elektrischen Widerstand untersucht. Nach Bestimmung der Hallkonstante und des elektrischen Widerstandes an den kaltverformten Legierungen wurden zur Einstellung des Ordnungszustandes diese Proben in 21 Tagen von 700° C bis Raumtemperatur unter Vakuum ($p = 10^{-6}$ Torr) abgekühlt. An diesen Proben wurde die Temperaturabhängigkeit von Hallkonstante und elektrischem Widerstand gemessen. In einer weiteren Wärmebehandlung wurden die erholten Proben zwei Stunden bei 700° C unter Vakuum geglüht und dann unter Argon in Wasser abgeschreckt; danach erfolgte die Messung der Hallkonstante und der elektrischen Leitfähigkeit bei Raumtemperatur.

3.7. Röntgenuntersuchungen

Die angelieferten kaltgewalzten und die sehr langsam von 700° C abgekühlten Bleche wurden röntgenographisch mit monochromatischer Molybdän-K_α-Strahlung auf ihre Gitterstruktur untersucht. Nach Ausweis der röntgenographischen Feinstrukturuntersuchungen erhält man durch das langsame Abkühlen im Cu_3Pd- und CuPd-Gebiet eine geordnete Atomverteilung, durch Abschrecken von 700° C statistisch regellose Atomverteilung ähnlich wie im kaltverformten Material.

4. Theoretische Grundlagen für Halleffekt und Leitfähigkeit

Die einfache Elektronentheorie liefert unter der Annahme einer isotropen Streuzeit τ und kugelförmiger Fermiflächen für die Hallkonstante R und die elektrische Leitfähigkeit die bekannten Beziehungen:

$$R = -\frac{1}{N_A \cdot n \cdot e} \qquad (2)$$

$$\sigma = \frac{N \cdot e \cdot \tau}{m} \qquad (3)$$

wobei die einzelnen Größen folgende Bedeutung haben:

N_A	Zahl der Atome im cm^3
n	Zahl der Ladungsträger pro Atom
$N = N_A \cdot n$	Zahl der Ladungsträger in der Volumeneinheit
e	Betrag der Elementarladung
m	Masse der Ladungsträger

Berechnet man nach Gleichung (2) aus Meßergebnissen der Hallkonstante die Ladungsträgerzahl n pro Atom für die Edelmetalle Kupfer, Silber, Gold, so ergeben sich für n Werte, die zwischen 1,2 für Silber und 1,48 für Gold liegen. Die Abweichung von der für diese Metalle angenommene Leitungselektronenkonzentration n = 1 ist nicht verwunderlich, weil sich herausgestellt hat, daß die Fermiflächen der genannten Edelmetalle schon erheblich von der nach dem einfachen Modell vorausgesetzten Kugelform abweichen. ZIMAN[9] unterscheidet in seinem Acht-Konus-Modell für die Edelmetalle zwei Ladungsträgergruppen, nämlich die "Körperelektronen", die den mehr oder weniger kugelförmigen Teilen der Fermifläche zugeordnet sind und sich wie freie Elektronen verhalten sollen, und den "Halselektronen", die sich in der Umgebung der Hälse des Fermikörpers befinden; den letzteren wird eine negative effektive Masse und somit löcherartiges Verhalten zugeschrieben.

HAGMANN und SAEGER[10] ziehen zur Deutung der Hallkonstante der Edelmetalle und deren Legierungen das Modell der gemischten Leitung von Elektronen und Defektelektronen heran, wie es ursprünglich von SONDHEIMER[11] speziell für die Übergangsmetalle abgeleitet und als "Zweibandmodell" bekannt wurde. Danach bestehen für Hallkonstante und elektrische Leitfähigkeit die folgenden Beziehungen:

$$R = -\frac{1}{N_A \cdot e} \cdot \frac{\frac{\sigma_1^2}{n_1} - \frac{\sigma_2^2}{n_2}}{\sigma^2} = \frac{\sigma_1^2 R_1 + \sigma_2^2 R_2}{\sigma^2} \qquad (4)$$

$$\sigma = \frac{N_1 \cdot e^2 \cdot \tau_1}{m_1} + \frac{N_2 \cdot e^2 \cdot \tau_2}{m_2} = \sigma_1 + \sigma_2 \qquad (5)$$

Die Indices für die einzelnen Größen in (4) und (5) beziehen sich auf die jeweils in Betracht gezogenen Arten von Ladungsträgern: bei den Übergangsmetallen handelt es sich um die beiden sich überlappenden s- und d-Bänder, bei den Edelmetallen um die als Ladungsträger fungierenden s-Elektronen, aufgeteilt in solche mit positiver und negativer effektiver Masse. Bei isotrop angenommener Streuung tritt in den Formeln für die Hallkonstante die Relaxationszeit explizite nicht auf. COLES[12] hat jedoch darauf hingewiesen, daß Messungen der Hallkonstante an verschiedenen Metallen und Legierungen zu Ergebnissen führen, die wahrscheinlich nur unter der Annahme nicht kugelförmiger Energieflächen und anisotroper Relaxationszeiten erklärt werden können. In den reinen Metallen erfolgt die Streuung im wesentlichen an thermischen Gitterschwingungen (Phononenstreuung), während in Legierungen die Streuung sowohl an Phononen als auch an Fremdatomen erfolgt.

Unter der Annahme, daß die Relaxationszeit anisotrop ist, kommen ZIMAN[9], HAGMANN und RICKER[13], sowie KIMURA und SHIMIZU[14] für die Hallkonstante der Edelmetalle und deren Legierungen mit Übergangsmetallen zu folgenden Beziehungen

für das Einbandmodell: $$R = -\frac{A}{N_A \cdot n \cdot e} \qquad (6)$$

für das Zweibandmodell: $$R = \frac{\sigma_1^2 R_1 A_1 + \sigma_2^2 R_2 A_2}{\sigma^2} \qquad (7)$$

A_1 und A_2 sind Anisotropiefaktoren der Relaxationszeit, die die Form

$$A = \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2} \qquad (8)$$

haben, wobei $\langle\ \rangle$ ein Mittelwert über die Fermifläche ist:

$$\langle \tau \rangle = S^{-1} \int_{\zeta} \tau \, dS \qquad (9)$$

S ist die Oberfläche des Fermikörpers und ζ die Fermienergie der Elektronen.

5. Versuchsergebnisse

5.1. Konzentrationsabhängigkeit der Hallkonstante und des spezifischen elektrischen Widerstandes für verschiedene Behandlungszustände und Temperaturen

Die Bilder 4 - 9 geben eine Übersicht über den Einfluß der Konzentration, der Meßtemperatur und der verschiedenen Behandlungsarten, wie 50 %-iges Kaltwalzen. Abschrecken von 700° C und sehr langsames Abkühlen (erholter Zustand) auf die Hallkonstante R und den spezifischen elektrischen Widerstand im System Kupfer-Palladium. Da der Wert der Hallkonstante in diesem Mischkristallsystem mit Ausnahme einer geordneten Legierung im Cu_3Pd-Gebiet immer negativ ist, wird vereinbart, daß unter der Hallkonstante deren Absolutbetrag $|R|$ und unter einer Zunahme der Hallkonstante eine Verschiebung zu negativeren Werten verstanden werden soll.

5.1.1. Hallkonstante

Bild 4 erlaubt einen Vergleich zwischen der Hallkonstante der Proben im kaltgewalzten Anlieferungszustand und im erholten Zustand, gemessen bei Raumtemperatur. Für die kaltverformten Legierungen ergibt sich ein Kurvenverlauf, der lückenloser Mischkristallbildung mit regelloser Atomverteilung in diesem System entspricht. Der negative Wert der Hallkonstante des reinen Kupfers wird durch Pd-Zusatz in negativer Richtung verschoben, erreicht bei etwa 42 Atom-% Pd ein Maximum und fällt anschließend mit steigendem Pd-Gehalt auf den Wert des reinen Palladiums zurück.

Die Kurve, die an den von 700° C sehr langsam abgekühlten Legierungen aufgenommen wurde, zeigt die Auswirkung der Erholung und der Ordnungseinstellung auf R. Im Cu_3Pd-Gebiet liegen die Meßpunkte auf einer nach positiver Richtung durchhängenden Kurve, deren Minimum bei einem Pd-Gehalt von ca. 15 Atom-% fast den Wert Null erreicht[2)15)].

Im CuPd-Ordnungsgebiet ist mit der Phasenumwandlung vom ungeordneten kfz. Gitter zum geordneten krz. Gitter eine sprunghafte Abnahme von $|R|$ verbunden. $|R|$ fällt oberhalb 35 Atom-% Pd steil ab, nimmt im CuPd-Gebiet mit höheren Pd-Konzentrationen zu und steigt oberhalb 48 Atom-% Pd wieder nahezu sprunghaft an. Die Werte von $|R|$ in diesem Ordnungsgebiet sind vergleichbar mit den Werten der reinen Komponenten Cu und Pd.

In den Legierungsbereichen von etwa 29 bis 37 Atom-% Pd und oberhalb 48 Atom-% Pd übersteigt $|R|$ nach dem Erholungsvorgang die Hallkonstante der kaltverformten Legierungen mehr oder minder stark. Lediglich bei der Zusammensetzung Cu/Pd 30/70 und bei geringen Legierungszusätzen zu den reinen Komponenten unterscheidet sich $|R|$ beider Zustände nach Bild 4 kaum.

Die Hallkonstante der reinen Metalle Cu und Pd wird durch die verschiedenen Behandlungsarten nicht wesentlich beeinflußt.

Ein Vergleich zwischen den Hallkonstanten der kaltverformten und der von 700° C in Wasser abgeschreckten Legierungen, also beides Mischkristalle mit regelloser Atomverteilung und kfz. Gitterstruktur, wird in Bild 5 gegeben. Der Absolutbetrag der Hallkonstante im 50 % kaltgewalzten Zustand ist kleiner als im abgeschreckten Zustand. Die Erniedrigung von $|R|$ durch Kaltwalzen gegenüber Abschrecken von hohen Temperaturen erreicht im mittleren Konzentrationsgebiet mit etwa 12 % ihren Höchstwert. Höhere Verformungsgrade bewirken eine weitere Abnahme von $|R|$, wie KIM und FLANAGAN[16] festgestellt haben; der Unterschied zwischen der Hallkonstante von 90 % kaltgewalzten und 700° C abgeschreckten CuPd-Legierungen geben diese Autoren für mittlere Konzentrationen mit 26 % an. Die in Bild 5 nach unseren Meßergebnissen gezeichnete Konzentrationskurve der Hallkonstante für die abgeschreckten Legierungen stimmt innerhalb einer Fehlergrenze von 5 % mit den Werten dieser Autoren überein.

Wenn man, wie in Bild 4 gestrichelt eingezeichnet, die beiden Spitzen der R(c)-Kurve des erholten Zustandes miteinander verbindet, was einem geordneten kfz. Zustand entsprechen könnte, dann läge in diesem Konzentrationsbereich die Kurve der abgeschreckten Proben zwischen den Kurven der kaltverformten und erholten Legierungen. Daraus wäre zu schließen, daß Abschrecken von hohen Temperaturen die Ordnung im System nicht so stark unterdrückt wie hohe Kaltverformungsgrade. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen wir auf Grund früherer Untersuchungen an der AgPd-Mischkristallreihe[8].

Im folgenden Bild 6 ist der Einfluß der Meßtemperatur auf die Hallkonstante der erholten Proben dargestellt. Die bei 85° K aufgenommene Kurve hat das gleiche Aussehen wie die entsprechende Raumtemperaturkurve in Bild 4. Als Besonderheit fällt jedoch der positive Wert der Hallkonstante in der näheren Umgebung der geordneten Legierung Cu/Pd 85/15 auf. In ihrem übrigen Verlauf ist die Kurve gegenüber der in Bild 4 zu höheren Absolutwerten von R hin verschoben.

Bei hohen Temperaturen, d.h. über den Umwandlungstemperaturen T_c im System Cu-Pd, erhält man wieder eine für lückenlose Mischkristallbildung mit regelloser Atomverteilung typische Kurvenform der Hallkonstante. Diese für eine Meßtemperatur von 950° K in Bild 6 gezeichnete Kurve liegt im mittleren Konzentrationsgebiet um mehr als 30 % unter den vergleichsweise bei Raumtemperatur gemessenen Werten des kaltverformten Zustandes und damit auch noch beträchtlich unter der von KIM und FLANAGAN[16] angegebenen Kurve für 90 % kaltgewalzte Legierungen.

Bild 7 soll noch den Einfluß tiefer Temperaturen auf die Hallkonstante der regellosen Mischkristalle im System Cu-Pd zeigen. Bei 85° K ist $|R|$ der kaltgewalzten Proben mit Ausnahme des reinen Palladiums immer größer als bei Raumtemperatur. Auf der Pd-reichen Seite macht sich die Abnahme von $|R|$ bei Temperaturerniedrigung am stärksten bemerkbar.

5.1.2. Spezifischer elektrischer Widerstand

In Bild 8 sind die Raumtemperaturwerte des spezifischen elektrischen Widerstandes für die erholten und kaltgewalzten Legierungen über der Konzentration aufgetragen. In beiden Überstrukturgebieten nimmt der elektrische Widerstand ebenso wie $|R|$ durch die Ordnungseinstellung gegenüber den kaltverformten Legierungen beträchtlich ab. Zwischen 60 und 90 Atom-% Pd bleibt der Widerstand durch das Kaltwalzen ungeändert, oder er wird sogar erniedrigt. Die von 700° C abgeschreckten Legierungen unterscheiden sich in ihrer Widerstands-Konzentrations-Kurve kaum von den 50 % kaltverformten Legierungen; diese Kurve ist deshalb nicht gezeichnet. Die Widerstandskurven zeigen recht gute Übereinstimmung mit den in der Literatur angegebenen Kurven[17)18)].

In Bild 9 ist über den Ordnungsgebieten noch der Widerstand der kaltgewalzten Proben bei der gleichen Meßtemperatur von 85° K aufgezeichnet (gestrichelt). Die Widerstandskurve erhält dadurch die gleiche äußere Form wie die Kurve in Bild 8 für Zimmertemperatur.

Im Temperaturbereich des regellosen Mischkristalles bei 950° K steigt die Widerstands-Konzentrations-Kurve vom reinen Cu linear bis etwa 50 Atom-% Pd an, strebt dann mit größerer Steigung dem Maximum bei etwa 62 Atom-% Pd zu und fällt bis zum reinen Pd wieder ab. Die Überstrukturgebiete sind bei Temperaturen, die höher als die kritischen Temperaturen liegen, am Kurvenverlauf des elektrischen Widerstandes nicht mehr zu erkennen.

5.2. Temperaturverhalten der Hallkonstante und des spezifischen elektrischen Widerstandes

Die in den Bildern 4 - 9 zusammengestellten Werte der Hallkonstante und des spezifischen elektrischen Widerstandes sind Temperaturkurven entnommen, die in den folgenden Abbil-

dungen für eine Anzahl von Legierungen aufgezeichnet sind. An den Proben im erholten bzw. geordneten Zustand wurde das Temperaturverhalten der Hallkonstante und des Widerstandes von Stickstofftemperatur beginnend bis fast 1000° K durchgemessen. Außerdem wurde die Temperaturabhängigkeit von $|R|$ der kaltgewalzten Proben bei tiefen Temperaturen bestimmt. In den betreffenden Abbildungen ist mit R_e und R_v die Hallkonstante der erholten und verformten Legierungen bezeichnet.

Eine exakte Bestimmung der Hallkonstante erfordert ein stationäres Temperaturgleichgewicht; Temperaturänderungen über der Probe bewirken, daß sich während der zur Messung notwendigen Zeit keine annähernd konstante Nullspannung einstellt und damit der Nullpunkt nicht festliegt. Die Einstellung der konstanten Meßtemperatur benötigt eine mit zunehmender Temperatur größer werdende Wartezeit bis maximal 60 Minuten. Die Aufheizgeschwindigkeit zwischen den einzelnen Meßpunkten betrug etwa 120° C/h.

5.2.1. Das Verhalten der reinen Komponenten Kupfer und Palladium

Bild 10 zeigt den Temperaturgang der Hallkonstante und des spezifischen elektrischen Widerstandes von Kupfer und Palladium. Bei beiden Metallen ist die Temperaturabhängigkeit dieser Eigenschaften qualitativ gleich. $|R|$ durchläuft von tiefen Temperaturen kommend ein Minimum, das für Pd bei etwa 140° K und für Cu bei etwa 200° K liegt. Der nachfolgende Anstieg mit der Temperatur ist beim Palladium etwas steiler.

Für das Temperaturverhalten der Hallkonstante beider Metalle liegen Vergleichswerte vor, und zwar für Palladium von PLATE[19] zwischen 50° und 300° K und für Kupfer zwischen 80° und 375° K von KÖSTER und Mitarbeiter[20]. FRANK[21] hat die Temperaturabhängigkeit der Hallkonstante für beide Metalle zwischen 80° und 800° K bestimmt, wobei Meßergebnisse im Temperaturintervall von 110° bis 200° K wegen fehlender

Temperaturbäder nicht angegeben sind. Innerhalb der Fehlergrenze besteht Übereinstimmung mit den genannten Autoren. Die Widerstands-Temperatur-Kurven beider Metalle zeigen den bekannten, fast linearen Anstieg von ϱ.

5.2.2. Das Verhalten der Legierungen im Cu_3Pd-Gebiet

Die Bilder 11, 12, 13 und 14 geben Meßergebnisse für vier Legierungen aus dem Ordnungsgebiet Cu_3Pd wieder. Zum besseren Vergleich untereinander sind in allen vier Abbildungen die entsprechenden Maßstäbe gleich gehalten.

Die Hallkonstante der erholten Legierung mit 10 Atom-% Pd in Bild 11 nimmt linear mit steigender Temperatur zu. Ab etwa 550° K wird der Anstieg der Kurve etwas steiler bis zum Maximalwert von $|R|$ bei $T_c = 690°$ K. Nach Durchlaufen eines fast temperaturunabhängigen Teilstückes steigt die Hallkonstante oberhalb von 850° K wieder leicht an. $|R|$ der kaltverformten Legierung zeigt nur eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit; zu tiefen Temperaturen deutet sich ein schwacher Anstieg an.

Der elektrische Widerstand nimmt bis zur kritischen Temperatur proportional der Temperatur zu, fällt dann in einem engen Temperaturintervall um etwa 6 % steil ab und setzt danach den linearen Anstieg mit geringerer Steigung wieder fort.

In Bild 12 ist das Verhalten der Hallkonstante und des elektrischen Widerstandes einer Legierung mit 15 Atom-% Pd gezeigt. Dies ist die einzige der untersuchten Legierungen, bei der die Hallkonstante im erholten Zustand ihr Vorzeichen wechselt. Die Hallkonstante wird unterhalb von etwa 235° K positiv; bei 80° K erreicht sie einen Wert von $R_e = +0{,}95 \cdot 10^{-5}$ $cm^3/A \cdot sec$. Die äußere Form dieser Kurve läßt eine Einteilung in drei Teilstücke zu: ein schwacher Anstieg von $|R|$ proportional der Temperatur bis etwa 575° K, ein steiler Anstieg

im Übergangsgebiet auf das Maximum bei T_c = 765° K und eine leichte Abnahme oberhalb dieser Temperatur.

Die Widerstand-Temperatur-Kurve steigt ebenfalls linear bis etwa 575° K, hat dann wie $|R|$ einen steileren Anstieg bis zum Maximalwert bei der Umwandlungstemperatur, um nach Durchlaufen eines flachen Minimums wieder anzusteigen.

Ein qualitativ ähnliches Aussehen wie die beiden besprochenen Legierungen zeigen die Temperaturkurven von Hallkonstante und elektrischem Widerstand der geordneten Cu/Pd 80/20 Legierung in Bild 13. Bei tiefen Temperaturen, unterhalb von etwa 200° K, weist die R(T)-Kurve eine Krümmung nach positiven Werten auf; die Hallkonstante wird jedoch bis zu Temperaturen von 80° K nicht positiv. Nach einer Extrapolation der Kurve gegen tiefe Temperaturen dürfte die Hallkonstante erst unterhalb von ca. 50° K ihr Vorzeichen wechseln.

Im Hochtemperaturbereich ist die Abnahme von $|R|$ nach dem Maximum bei etwa 750° K stärker als bei der Legierung mit 15 Atom-% Pd in Bild 12.

Die ebenfalls eingezeichnete Hallkonstante R_v der kaltverformten Legierung zeigt unterhalb ca. 200° K einen Tieftemperaturanstieg, zwischen 200 und 400° K hat sie noch einen geringen negativen Temperaturkoeffizienten. Ihre Beträge liegen in der gleichen Größe wie der Maximalwert der erholten Legierung bei 750° K.

Ein merklich anderes Verhalten als die übrigen Legierungen mit geordneter Atomverteilung dieses Cu_3Pd-Überstrukturgebietes zeigt die Hallkonstante der geordneten Legierung mit 25 Atom-% Pd (Bild 14). Im Tieftemperaturbereich wird an Stelle des bisherigen linearen Abfalls von $|R|$ erstmals ein Anstieg mit abnehmender Temperatur beobachtet. $|R|$ durchläuft ein breites Minimum bei etwa 375° K und steigt oberhalb von 600° K sehr steil zum Maximum bei ca. 740° K an. Die Abnahme von $|R|$ mit weiter zunehmender Temperatur nach

diesem spitzen Maximum erfolgt noch rascher als in den vorigen Legierungen.

Für die Widerstand-Temperatur-Kurve dieser Legierung trifft das vorher schon Gesagte zu. Die Maximalwerte von Hallkonstante und Widerstand nehmen mit zunehmendem Legierungsgehalt innerhalb dieses Ordnungsgebietes zu.

Vergleichswerte über die Temperaturabhängigkeit von R liegen nur für die Legierung der stöchiometrischen Zusammensetzung Cu_3Pd vor. YONEMITSU und SATO[22] haben an einer Legierung dieser Konzentration bei sehr langsamer Abkühlung Hallkonstante und elektrischen Widerstand von 790° K bis Raumtemperatur verfolgt. In der äußeren Form kann man Übereinstimmung in der R(T)- und ϱ-(T)-Kurve mit den genannten Autoren feststellen. Die Abnahme von $|R|$ nach dem Maximum bei 743° K erfolgt nach YONEMITSU und SATO jedoch schneller; die Widerstandskurve ist bei ihnen im gesamten Verlauf nach höheren Werten verschoben.

Bezüglich des Temperaturverhaltens des elektrischen Widerstandes liegen für die Legierungen aus dem Cu_3Pd-Gebiet eine Reihe von Meßergebnissen vor: BORELIUS, JOHANSSON und LINDE[23], TAYLOR[24] sowie JONES und SYKES[4] haben ϱ(T)-Kurven aus diesem Ordnungsgebiet aufgenommen. Legierungen vergleichbarer Konzentrationen lassen eine gute Übereinstimmung mit den genannten Autoren erkennen.

Besonders hingewiesen sei noch auf eine Widerstandskurve von JONES und SYKES[4], aufgenommen an der Legierung mit 25 Atom-% Pd. Diese Autoren kühlten die Probe über einen Zeitraum von 4 Monaten von 500 - 250° C ab und bestimmten dabei den elektrischen Widerstand. Oberhalb der Umwandlungstemperatur im temperaturunabhängigen Teil der Kurve besteht gute Übereinstimmung, den extrem niedrigen Raumtemperaturwert von $6{,}7 \cdot 10^{-6}$ Ohm·cm gegen $9{,}7 \cdot 10^{-6}$ Ohm·cm von TAYLOR[24] erklären JONES und SYKES[4] mit der äußerst langsamen Abkühlungsgeschwindigkeit.

5.2.3. Das Verhalten der Legierungen im CuPd-Gebiet

Die Legierungen des CuPd-Überstrukturgebietes unterscheiden sich beträchtlich im Temperaturverhalten der Hallkonstante und des elektrischen Widerstandes von den Legierungen des Cu_3Pd-Gebietes. Im Gegensatz zum Cu_3Pd-Gebiet stellt sich die Ordnung im CuPd-Gebiet sehr schnell ein; dies drückt sich auch in der äußeren Form der Temperaturkurven aus. Als Vertreter dieser Gruppe sind in den Bildern 15, 16 und 17 Legierungen mit 38, 40 und 45 Atom-% Pd dargestellt. Diese drei ausgewählten Legierungen zeigen untereinander sowohl im Widerstands-Temperatur-Verhalten als auch in der Temperaturabhängigkeit der Hallkonstante das gleiche Bild. $|R|$ hat unterhalb Raumtemperatur einen Tieftemperaturanstieg; zwischen Raumtemperatur und Umwandlungstemperatur erstreckt sich ein fast temperaturunabhängiges Teilstück der Kurve. Der Anstieg von $|R|$ beim Übergang vom krz. Gitter mit geordneter Atomverteilung in ein kfz. Gitter mit statistischer Verteilung erfolgt in einem sehr engen Temperaturintervall von wenigen Graden. Bei diesen Legierungen fehlt infolge der schnellen Umwandlung das sich über ca. 100° ausdehnende Übergangsgebiet, in dem Hallkonstante und Widerstand steil ansteigen, wie es bei den Legierungen des Cu_3Pd-Gebietes sichtbar wurde. Oberhalb T_c fällt $|R|$ mit zunehmender Temperatur ab. Die Bestimmung der Hallkonstante oberhalb der kritischen Temperatur ist im Durchschnitt mit einem Fehler von ca. 8 % behaftet, der mit weiter steigender Temperatur noch zunimmt. Über 950° K hinaus waren Messungen der Hallkonstante wegen der immer stärker werdenden thermischen Schwankungen mit angemessener Sicherheit nicht mehr durchführbar.

Bei der Aufnahme von Aufheiz- und Abkühlungskurven der Hallkonstante in der Nähe der kritischen Temperaturen, angegeben durch die jeweilige Pfeilrichtung, konnten ähnliche Hysteresiserscheinungen beobachtet werden, wie sie BORELIUS und Mitarbeiter[23] und auch TAYLOR[24] an Hand von Widerstandsmessungen bei diesen Legierungen festgestellt hatten;

die Breite der Hysterese hängt nach TAYLOR[24] von den Aufheiz- und Abkühlungsgeschwindigkeiten ab und variiert bei BORELIUS und Mitarbeiter[23] zwischen 55° und 120° C, bei TAYLOR[24] zwischen 6° und 50° C. Bei der Untersuchung der Hallkonstante in diesem Gebiet betrug die Abkühlungsrate etwa 15°/h, die Breite der Temperaturhysterese schwankt zwischen 15° und 50° C.

Die in diesen Bildern noch zwischen 80° und 400° K eingezeichnete Hallkonstante der kaltverformten Legierungen R_v mit regelloser Atomverteilung zeigt den gleichen Tieftemperaturanstieg wie ihn RICKER und PFLÜGER[25] und auch PLATE[19] an einigen AgPd-Legierungen festgestellt haben. Diese Kurventeile können ihrer Lage nach als Fortsetzung der von oberhalb der kritischen Temperaturen kommenden Hallkonstante mit statistischer Atomverteilung angesehen werden.

Der Verlauf der $\varrho(T)$-Kurven im CuPd-Gebiet läßt sich einheitlich wie folgt beschreiben: lineare Zunahme des elektrischen Widerstandes mit der Temperatur bis nahe an die Umwandlungstemperatur, sprunghafter Widerstandsanstieg bei der kritischen Temperatur und daran anschließend wieder eine lineare Widerstandszunahme. Die Hysterese von Hallkonstante- und Widerstandskurve deckt sich in etwa.

5.2.4. Das Verhalten der Legierungen ohne Überstrukturen

Bild 18 zeigt die Meßergebnisse von Hallkonstante und spezifischem elektrischen Widerstand einer Legierung mit 30 Atom-% Pd. Von tiefen Temperaturen kommend nimmt $|R|$ mit steigender Temperatur stetig ab. In ihrem ersten Teilstück zwischen 80° K und ca. 500° K ist die Kurve vergleichbar mit dem analogen Teil der R(T)-Kurve der Legierungen des CuPd-Gebietes. Völlig anders ist das Verhalten von $|R|$ zu hohen Temperaturen hin. Oberhalb 600° K beginnt ein erneuter, stärkerer Abfall der Hallkonstante, der an den bisher besprochenen Legierungen noch nicht beobachtet wurde.

Die Widerstand-Temperatur-Kurve dieser Legierung hat in ihrem Verlauf eine gewisse Ähnlichkeit mit den entsprechenden Kurven der geordneten Legierungen des Cu_3Pd-Gebietes; sie zeigt eine lineare Zunahme des Widerstandes bis etwa 600°K, daran anschließend einen sprunghaften Anstieg und einen nahezu temperaturunabhängigen Teil. Die äußere Form der $\varrho(T)$-Kurve läßt die Vermutung einer teilweisen Ordnungseinstellung in dieser Legierung aufkommen. JAUMOT und SAWATZKY[26] gelangen auf Grund von Widerstandsuntersuchungen zu der Auffassung, daß der regellose α-Mischkristall unterhalb ca. 650° K in eine Mischung von geordneter α'- und β-Struktur übergeht. Das von uns aufgenommene Röntgen-Diagramm zeigt starke kfz. Reflexe und Andeutungen einer geringen Überstruktur.

Qualitativ ähnlich ist das Temperaturverhalten von Hallkonstante und elektrischem Widerstand der Legierung mit 35 Atom-% Pd.

Bei diesen Legierungen mit 30 und 35 Atom-% Pd beobachtet man, daß $|R|$ durch das Kaltwalzen gegenüber den erholten Legierungen nicht erhöht, sondern erniedrigt wird (siehe auch Bild 4). Das gleiche Verhalten der Hallkonstante wurde von KÖSTER und HALPERN[27] schon an AuPd-Legierungen und von uns[8] an AgPd-Legierungen festgestellt, und mit der Ausbildung bzw. Zerstörung einer Nahordnung in Verbindung gebracht.

In Bild 19 werden Hallkonstante und elektrischer Widerstand einer Legierung mit 50 Atom-% Pd wiedergegeben. Die Hallkonstante der erholten Legierung nimmt im untersuchten Temperaturgebiet stetig ab. Eine Extrapolation der R(T)-Kurve der kaltverformten Legierung führt diese beiden Kurven bei etwa 800° K ineinander über.

Die Widerstandskurve dieser Legierung weist eine leichte Krümmung nach unten auf und hat bei 800° K einen Wendepunkt. Röntgendiagramme zeigen an den kaltgewalzten Blechen eine

ungeordnete kfz. Struktur und an den langsam abgekühlten Blechen eine kfz. Struktur mit schwach ausgeprägten krz. Überstrukturlinien. Nach dem von HANSEN[28] angegebenen Zustandsdiagramm erfolgt der Übergang zu dem α- + ß-Phasengebiet bei etwa 500° C.

Die Legierung mit 80 Atom-% Pd in Bild 20 zeigt in dem Temperaturverhalten von Hallkonstante und elektrischem Widerstand keinen Einfluß von Ordnungsvorgängen mehr. Dies wird auch durch die Röntgenuntersuchungen an den wärmebehandelten Blechen bestätigt. $|R|$ nimmt mit steigenden Temperaturen ab und ist bei hohen Temperaturen fast temperaturunabhängig. In der $\varrho(T)$-Kurve macht sich schon der hohe Pd-Gehalt bemerkbar; der Widerstand zeigt bei hohen Temperaturen die gleiche Abweichung von der Linearität wie das reine Palladium (s. Bild 10).

5.3. Verfolgen der Ordnungseinstellung an Hand von Widerstand-Temperatur-Kurven

An einigen Legierungen aus dem Cu_3Pd- und dem CuPd-Gebiet wurde weiterhin der elektrische Widerstand beim Erhitzen der Proben, ausgehend vom 50 % kaltgewalzten Zustand, gemessen. Die Erhitzungsgeschwindigkeit betrug einheitlich etwa 80°/h.

In den Bildern 21 und 22 sind die an den Legierungen mit 20 und 25 Atom-% Pd erhaltenen Kurven dargestellt. Die obere Kurve bezieht sich auf den kaltverformten Zustand, die untere auf den erholten Zustand. In beiden kaltgewalzten Legierungen setzt die Umwandlung, kenntlich an dem Absinken des Widerstandes, bei Temperaturen ein, bei denen auch der steile Anstieg von Widerstand und Hallkonstante der geordneten Proben beginnt, d.h. etwa 100 - 150° unterhalb der kritischen Temperatur. Im Umwandlungsgebiet durchläuft der Widerstand der kaltgewalzten Legierungen ein Minimum. Erst am oberen Ende des Umwandlungsgebietes, wo der Übergang zur

regellosen Atomverteilung erfolgt, fallen beide $\varrho(T)$-Kurven praktisch zusammen.

Der Erholungsvorgang bei den Legierungen des CuPd-Gebietes ist nicht identisch mit dem Übergang im Cu_3Pd-Gebiet. Die Bilder 23 und 24 zeigen Erholungskurven von Legierungen mit 38 und 42 Atom-% Pd. Bei diesen Legierungen setzt der Übergang von der regellosen zur geordneten Atomverteilung wegen der schnellen Ordnungseinstellung fast sprunghaft ein. Bei ca. 500° K fällt der elektrische Widerstand der kaltverformten Legierungen und unterscheidet sich bei weiterem Erhitzen nicht mehr von diesen Kurven.

Erholungskurven ähnlicher Art erhielten SEEMANN und GLANDER[29] an zwei abgeschreckten Legierungen des CuPd-Gebietes mit 41 und 47 Atom-% Palladium.

5.4. Einfluß geringer Eisenzusätze auf die Hallkonstante und den elektrischen Widerstand der Legierung Cu/Pd 85/15

Bei der ersten von der Fa. Degussa übersandten Probenserie fiel der sehr hohe Kaltwiderstand und das unerwartete Erholungsverhalten der Legierung mit 15 Atom-% Pd auf. Eine Fluoreszenzanalyse dieser Probe ergab gegenüber allen anderen Legierungen dieser Serie einen ungewöhnlich hohen Eisengehalt. Die von der Fa. Degussa daraufhin durchgeführte Analyse lieferte für diese Probe die folgende Zusammensetzung in Gewichts-%: Palladium 22,20, Kupfer 77,35, Eisen ca. 0,45; das ergeben in Atom-% umgerechnet: Cu/Pd/Fe 84,93/14,51/0,56.

In der folgenden Besprechung wird mit Probe 1 die eisenhaltige und mit Probe 2 die weitgehend eisenfreie Legierung 85/15 bezeichnet.

Im kaltbearbeiteten Zustand und nach Abschrecken von 700° C unterscheidet sich die Hallkonstante dieser beiden Legierungen innerhalb der Fehlergrenze nicht voneinander. Der elek-

trische Widerstand der kaltverformten Probe 1 dagegen lag bei Raumtemperatur um fast 50 % über dem Widerstand der eisenfreien Probe.

Nach gleichen Wärmebehandlungen zwecks Ordnungseinstellung blieb der Widerstand der Probe 1 auch noch deutlich über dem Wert von Legierung 2. Die Erniedrigung von $|R|$ bei Zimmertemperatur nach sehr langsamer Abkühlung belief sich bei der Probe 1 von $-8{,}70 \cdot 10^{-5}$ $cm^3/A \cdot sec$ im kaltverformten Zustand auf $-4{,}82 \cdot 10^{-5}$ $cm^3/A \cdot sec$ im erholten Zustand und bei der eisenfreien Legierung von $-8{,}85 \cdot 10^{-5}$ $cm^3/A \cdot sec$ auf $-0{,}32 \cdot 10^{-5}$ $cm^3/A \cdot sec$.

In Bild 25 ist zum Vergleich mit Legierung 2 in Bild 12 das Temperaturverhalten von Hallkonstante und elektrischem Widerstand der wärmebehandelten Legierung 1 aufgezeichnet. Rein qualitativ unterscheiden sich die Kurven dieser beiden Legierungen nicht. Bei beiden Legierungen liegen die Maximalwerte bei der gleichen Temperatur. Der Temperaturkoeffizient von Hallkonstante und elektrischem Widerstand ist indessen in der Legierung mit Eisenzusatz geringer.

Röntgenuntersuchungen an beiden Proben ergaben, daß durch den geringen Eisenzusatz die Ordnungseinstellung in diesen Legierungen nicht beeinflußt wird. Die Diagramme zeigten die gleiche Ausbildung von Überstrukturlinien.

6. Diskussion der Meßergebnisse

6.1. Starres Bandmodell und Einfluß der Ordnungseinstellung auf die Elektronenstruktur und Hallkonstante

Die Fermioberfläche der Metalle Kupfer, Silber und Gold war in den letzten Jahren Gegenstand häufiger Untersuchungen. Sie besteht nicht aus einer einfachen Kugel, sondern sie beult sich in den [111]-Richtungen aus und berührt in den (111)-Ebenen die erste Brillouinzone. Bei Legierungen aus Substitutionsmischkristallen erwartet man im allgemeinen, daß eine Fermifläche ähnlich der des Grundmetalls existiert, wenn lokale Gitterverzerrungen vernachlässigt werden. So schlägt STERN[30] auf Grund von Faraday-Effekt-Messungen an Aufdampfschichten für AgAu-Legierungen eine wohldefinierte Fermifläche vom Edelmetalltyp vor, wobei Halsradius und allgemeine Gestalt der Fermifläche sich kontinuierlich mit der Legierungskonzentration vom reinen Silber zum reinen Gold ändern. Direkte experimentelle Messungen an kompakten Legierungsproben (de Haas-van Alphen-Effekt z.B.) sind jedoch nicht möglich, da diese Untersuchungen auf Proben mit großen freien Weglängen der Elektronen angewiesen sind, die aber nur in hochreinen Metallen bei sehr tiefen Temperaturen erreicht werden. Man versucht daher, aus anderen experimentellen Methoden, wie Messung der Transporteigenschaften, der optischen Eigenschaften, des Elektronenanteils an der spezifischen Wärme usw. direkte Aussagen über die Fermioberfläche zu erhalten.

Nach de Haas-van Alphen-Untersuchungen an reinem Palladium von VUILLEMIN[31], der entgegen der aus Messungen der spezifischen Wärme oder der Suszeptibilität sich ergebenden 0,60 s-Elektronen pro Atom (somit auch 0,60 Löcher pro Atom im d-Band) nur 0,36 s-Elektronen pro Atom fand, haben DUGDALE und GUENAULT[32] ein auf dem MOTT schen Modell[33] aufbauendes modifiziertes "rigid-band model" für Silber-Palladium-Legierungen aufgestellt, das wegen der Strukturverwandtschaft auch auf CuPd-Legierungen anwendbar sein dürfte. Das Modell

beruht auf der Annahme, daß das s-Band in Ag-Pd seine Lage relativ zum d-Band verschiebt, und zwar linear mit dem Ag-Gehalt, während die beiden Bänder selbst unverändert bleiben. Unter Zugrundelegung der von den genannten Autoren[32] angegebenen Werte für die s-Elektronenzahl und einer linearen Abnahme der Löcherzahl im d-Band auf der Pd-Seite ergibt sich der in Bild 26 dargestellte Verlauf der Ladungsträgerzahl n pro Atom in der Mischkristallreihe Cu-Pd. Dem Kupfer wird dabei ein Elektron pro Atom im s-Band zugeschrieben, das bei der Mischkristallbildung das d-Band des Pd bis ca. 45 Atom-% auffüllt.

An dieser Stelle muß darauf hingewiesen werden, daß n_d (Cu) keine reinen d-Elektronen im Kupfer bedeuten sollen, sondern daß ein Teil der an den Hälsen sitzenden Elektronenzustände sich wie Defektelektronen verhalten und dementsprechend als "d-Elektronen" bezeichnet sind. Demgemäß kennzeichnen wir weiterhin mit n_1 die Zahl der Ladungsträger mit elektronenähnlichem Verhalten und mit n_2 die Zahl der Ladungsträger je Atom mit löcherähnlichem Verhalten (siehe Formel (4)).

Unter Verwendung der Ladungsträgerzahlen aus Bild 26 werden die Fermiradien k_F einiger Mischkristall-Legierungen im geordneten und ungeordneten Zustand nach der Formel:

$$k_F = \frac{1}{2}\left(\frac{3 \cdot Z \cdot n}{\pi}\right)^{1/3} \cdot \frac{2\pi}{a} \qquad (10)$$

berechnet.
Die Parameter in Gleichung (10) haben die folgenden Bedeutungen:

a Gitterkonstante im realen Gitter
Z Zahl der Atome in der Elementarzelle
n Zahl der Ladungsträger/Atom

In den Bildern 27, 28 und 29 sind Schnitte durch die Brillouinzonen und die mit den berechneten Fermiradien gezeich-

neten Flächen konstanter Energie für einige ausgewählte CuPd-Legierungen mit regelloser und geordneter Atomverteilung gelegt, wobei aus Zweckmäßigkeitsgründen die Darstellung in Einheiten von $\frac{2\pi}{a}$ erfolgt.

Die erste Brillouinzone der kfz. Legierungen mit regelloser Atomverteilung ist durch (111)- und (200)-Flächen begrenzt und bildet einen abgestumpften Oktaeder. Die Fermioberflächen der Legierungen mit 25 und 45 Atom-% Pd befinden sich innerhalb der ersten Brillouinzone und können kugelförmig angenommen werden (siehe Bild 27). Die nach dem Modell freier Elektronen berechneten Fermienergien betragen:
E_F = 5,86 eV für die Legierung Cu/Pd 75/25 und
E_F = 4,67 eV für die Legierung Cu/Pd 55/45.

Die durch den Brillouinkörper gelegten Schnitte sind in der von BOUCKAERT und Mitarbeitern[34] eingeführten Weise indiziert und enthalten die [100]-, [111] - und [110]-Richtungen.

Nach Einstellen der Ordnung im Cu_3Pd-Gebiet zeigt das Röntgendiagramm zusätzliche Linien, die durch Bragg-Reflexionen an den Überstrukturebenen (100)-, (110)-, ... entstehen. Die erste Brillouinzone ist nunmehr bei den geordneten Cu_3Pd-Legierungen durch sechs (100)-Flächen begrenzt, hat ein Volumen $V_B = \left(\frac{2\pi}{a}\right)^3$ und kann gerade 0,5 Elektronen pro Atom aufnehmen. Der zweite Brillouinkörper ist ein rhombischer Dodekaeder, gebildet von 12 (110)-Flächen mit 1 Elektron pro Atom Inhalt. Bei der Wiedergabe der Begrenzungen der Brillouinzonen beziehen wir uns auf Angaben von SATO und TOTH[35], die sich allgemein mit den Verhältnissen bei geordneten Legierungen des A_3B-Typs befaßten, sowie auf v. NEIDA und GORDON[36], die speziell Schnitte durch den Brillouinkörper der geordneten Cu_3Au-Legierung legten.

In Bild 28a ist ein Schnitt durch den Brillouinkörper der geordneten Cu_3Pd-Phase gezeichnet, der die [100]- und die [010]-Richtungen enthält. Die Verwerfungsstruktur wurde bei der Konstruktion des Brillouinkörpers nicht berücksichtigt.

Die eingezeichnete Kugel hat einen berechneten Fermiradius von $\frac{k_F \cdot a}{2\pi} = 0{,}71$. Die Fermikugel des freien Elektronenmodells wurde in diesem Bild nach HARRISON[37] so korrigiert, daß unter Berücksichtigung der Wechselwirkung der Elektronen mit dem Gitterpotential die Fermifläche die Grenzen der Brillouinzonen senkrecht schneidet, an den Zonengrenzen Energielücken entstehen, und die Grate und Ecken des Fermikörpers sich abrunden. Durch die freie Elektronennäherung hat HARRISON[37] gute Übereinstimmung mit Bandberechnungen von HEINE[38] in Aluminium erzielt, und in den geordneten Cu_3Au-Legierungen führt er die positive Hallkonstante auf den großen Löcheranteil in der 2. Brillouinzone zurück.

Man entnimmt Bild 28a, daß Teile der Fermifläche in höhere Brillouinzonen überlappen. Im reduzierten Zonenschema in Bild 28b sind die Teile der Fermioberfläche, die in der 2., 3. und 4. Brillouinzone liegen, durch Translation der entsprechenden Segmente mit reziproken Gittervektoren auf die 1. Brillouinzone abgebildet. Die dadurch entstehenden zusammenhängenden Fermiflächen gleichen in ihrem Aussehen den von HARRISON[37] für die geordneten Cu_3Au-Legierung gezeichneten Fermiflächen. In der 2. Brillouinzone entsteht durch die Translation eine einfach geschlossene Oberfläche, die 3. Brillouinzone enthält ein sternförmiges Gebilde mit 6 abgerundeten Armen, während in der 4. Zone eine kleine Kugel liegt; die schraffierten Flächen in Bild 28b stellen besetzte Elektronenzustände dar.

Die 1. Brillouinzone ist nicht vollständig besetzt, denn die halbe Raumdiagonale des Brillouinkörpers ergibt sich zu $\frac{d}{2} = 0{,}85\ \frac{2\pi}{a}$ gegenüber von $k_F = 0{,}71\ \frac{2\pi}{a}$ für den Fermiradius. Um die 8 Eckpunkte des 1. Brillouinkörpers konzentrieren sich demgemäß unbesetzte Zustände, die wie die Zustände in der 2. Brillouinzone löcherartiges Verhalten zeigen. Die schraffierten Zustände in der 3. und 4. Brillouinzone dagegen verhalten sich wie Elektronen. Eine Abschätzung der Volumina der besetzten Zustände in der 2., 3. und 4. Brillouinzone, sowie der unbesetzten Zustände in der 1. Zone

führt unter jeweiliger Zusammenfassung der einzelnen Volumina zu folgenden Trägerzahlen im Falle der geordneten Legierung mit 25 Atom-% Pd: $n_1 = 0{,}03$, $n_2 = 0{,}24$, wobei mit dem Index 1 die elektronenartig, mit dem Index 2 die löcherartig wirkenden Ladungsträger gekennzeichnet sind.
Die weiteren Legierungen des Cu_3Pd-Ordnungsgebietes sollten ähnliche Ladungsträgerzahlen aufweisen:
Cu/Pd 80/20: $n_1 = 0{,}03$ $n_2 = 0{,}27$
Cu/Pd 85/15: $n_1 = 0{,}04$ $n_2 = 0{,}33$
wobei die geordnete Cu/Pd 85/15 Legierung die größte Löcherzahl hat und mit $R = -0{,}32 \cdot 10^{-5}$ $cm^3/A \cdot sec$ den kleinsten Wert der Hallkonstante im gesamten Legierungsgebiet aufweist.

Der Schnitt durch die Brillouinzonen und den Fermikörper der geordneten CuPd-Phase in Bild 29 zeigt ein etwas einfacheres Aussehen. Bei dieser Legierung überlappt nur ein kleiner Teil der Fermifläche in die 2. Brillouinzone, während die 1. Zone ebenfalls nicht vollständig gefüllt ist. Der Fermikörper hat in der 1. Brillouinzone große Taktionsflächen in den (100)-Ebenen. Es ist nun schwierig zu entscheiden, wieviel Elektronenzustände an den Hälsen sich wie Löcher verhalten. HAGMANN und SAEGER[10] erwarten, daß etwa 1/3 der Elektronen im Halsbereich des Fermikörpers wie positive Ladungsträger wirken und damit einen Beitrag mit positivem Vorzeichen zur Hallkonstante geben. Nach diesen Überlegungen lassen sich die Ladungsträger der geordneten Cu/Pd 55/45-Legierungen wie folgt abschätzen:
$n_1 = 0{,}44$ $n_2 = 0{,}11$
Die Ladungsträgerzahlen der übrigen geordneten Cu/Pd-Legierungen dürften von ungefähr gleicher Größe sein:
Cu/Pd 60/40: $n_1 = 0{,}47$ $n_2 = 0{,}13$

Diese Ergebnisse zeigen mit aller Deutlichkeit, daß durch die Ordnungseinstellung sowohl im Cu_3Pd-Gebiet als auch im CuPd-Gebiet die Ladungsträgerzahlen wesentlich verändert werden. Der relativ hohe Löcheranteil besonders in der geordneten Cu_3Pd-Phase, der durch die neu entstandenen Brillouinzonen verursacht wird, hat eine stärkere Löcherleitung

zur Folge und damit eine Verschiebung der Hallkonstante in positiver Richtung (siehe Bild 4).

Diese durch das Experiment bestätigte qualitative Deutung der Abnahme des Absolutbetrages der Hallkonstante in Folge von Ordnungseinstellungen in der CuPd-Mischkristallreihe müßte durch Bandberechnungen quantitativ erfaßt werden.

6.2. Temperaturabhängigkeit der Hallkonstante

Zur Interpretation des Temperaturverhaltens der Hallkonstante werden die Gleichungen (6) und (7) herangezogen. Der darin auftretende Anisotropiefaktor ist nach der Schwarzschen Ungleichung $\geqslant 1$. Die Hallkonstante kann temperaturabhängig werden, wenn sich die Anisotropie von τ mit der Temperatur ändert. Die Ralaxationszeit τ bei Legierungen soll sich in der üblichen Weise nach der Mathiessenschen Regel zusammensetzen:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_e} \qquad (11)$$

τ_i beschreibt die Streuung der Leitungselektronen an Fremdatomen und Gitterfehlern (statische Streuung); diese Streuung liefert einen konstanten Beitrag zum elektrischen Widerstand. Die Streuung an Fremdatomen und Gitterfehlern ist im wesentlichen anisotrop, da nach RICKER[39] die räumliche Elektronendichte in der Umgebung eines Fremdatoms in verschiedenen Gitterrichtungen verschieden rasch abklingt.

τ_e beschreibt die Streuung der Leitungselektronen an Phononen (thermische Streuung); diese Streuung verursacht einen temperaturabhängigen Widerstandsanteil. Die thermische Streuung ist in guter Näherung im Bereich und oberhalb der Debye-Temperatur im Mittel isotrop, da alle Gitterschwingungen angeregt sind.

Der Anisotropiefaktor A wird in Legierungen überwiegend

durch die anisotrope Fremdatomstreuung bestimmt und in reinen Metallen ausschließlich durch Phononenstreuung. Die Anisotropie der Streuung der Leitungselektronen an Fremdatomen nimmt in dem Maße zu, wie diese Streuung über die isotrop angenommene Phononenstreuung dominiert. Das ist der Fall einmal bei wachsender Legierungskonzentration, d.h. bei größer werdendem Restwiderstand, und zum anderen bei abnehmender Temperatur.

KIMURA und SHIMIZU[14] leiten aus Gleichung (11) unter Mittelwertbildung eine Näherungsformel für den Anisotropiefaktor her:

$$A \simeq \frac{A_i \cdot A_e}{(A_i - 1)\left(\frac{\varrho_e}{\varrho}\right) + (A_e - 1)\cdot\left(\frac{\varrho_i}{\varrho}\right) + 1} \qquad (12)$$

der die oben angegebenen Abhängigkeiten des Anisotropieparameters von den einzelnen Streumechanismen in vernünftiger Weise beinhaltet. In (12) bedeuten A_i und A_l die Anisotropiefaktoren von τ_i und τ_l; ϱ_i und ϱ_l die Widerstandsanteile durch Fremdatomstreuung und Gitterstreuung.

6.2.1. Temperaturverhalten der Hallkonstante mit überwiegender Elektronenleitung (regellose Cu-reiche Legierungen

In Legierungen mit überwiegender Elektronenleitung, deren Hallkonstante in der Hauptsache durch den Summanden $\sigma_l^2 R_l A_l$ in der Zweibandformel (7) oder ausschließlich durch die Einbandformel (6) bestimmt wird, erwartet man nach dem vorher Gesagten mit abnehmender Temperatur zunehmende Beträge der Hallkonstante wegen des Anwachsens von A. Mit zunehmender Temperatur dagegen geht die Anisotropie der Streuung wegen des Überwiegens der weitgehend isotropen Phononenstreuung zurück. Demgemäß ist eine Abnahme von $|R|$ mit zunehmender Temperatur zu erwarten.

Bei allen CuPd-Legierungen im Zustand regelloser Atomver-

teilung beobachtet man Abnahme von $|R|$ mit zunehmender Temperatur, wie beispielsweise in den Bildern 18 und 20 der Legierungen mit 30 und 80 Atom-% Pd dargestellt. Auch die ungeordneten Legierungen der beiden Überstrukturgebiete zeigen dieses Verhalten. Extrapoliert man nämlich die Hallkonstante dieser Legierungen über 400° K hinaus zu höheren Temperaturen, ohne den Einfluß der Ordnungseinstellung zu berücksichtigen (siehe z.B. Bild 12 und 17), dann mündet diese extrapolierte Kurve in das oberhalb der Umwandlungstemperatur T_c gelegene Teilstück der Hallkonstante. Diese Kurven haben auf ihrem gesamten Verlauf einen negativen Temperaturkoeffizienten.

Nach dem "rigid-band model" dürfen die Fermiflächen der Cu-reichen CuPd-Legierungen als kugelförmig angesehen werden, deren Zustände höchster Energie weit von den Zonengrenzen wegliegen (Bild 27). Daraus folgt, daß man es in diesen Fällen beim Halleffekt ausschließlich mit elektronenartig sich verhaltenden Ladungsträgern zu tun hat. Diese Annahme ist bei Legierungen mit Pd-Gehalten von mehr als 10 Atom-% gerechtfertigt, da dann die Taktion der Fermifläche mit den (111)-Ebenen des Brillouinkörpers verschwindet. Zur Beschreibung der Hallkonstante dieser Legierungen kann man daher die Einbandformel (6) mit einem anisotropen Streufaktor benutzen. Aus den Meßdaten der Hallkonstante und aus den Ladungsträgerzahlen gemäß Bild 26 lassen sich die Anisotropiefaktoren der Cu-reichen Legierungen nach Gleichung (6) berechnen. Der Anisotropiefaktor wird dadurch zu einem Maß für die Abweichung der gemessenen Hallkonstante von dem Modell der freien Elektronen $R = -(N_A \cdot n \cdot e)^{-1}$. Der Verdünnungseffekt, d.h. die Abnahme der s-Elektronen des Kupfers durch das Auffüllen des d-Bandes des Palladiums bei der Legierungsbildung, reicht nicht aus, um die beobachtete Zunahme von $|R|$ mit wachsendem Legierungsgehalt allein zu erklären.

Tabelle 1 gibt daraufhin die Abhängigkeit des berechneten Streufaktors A von der Legierungskonzentration und der Temperatur in den Cu-reichen Legierungen wieder. Die Berechnung

wurde bei drei verschiedenen Temperaturen durchgeführt unter der Annahme, daß die Zahl der Leitungselektronen in einer Legierung durch Temperaturerhöhung sich nicht ändert.

Tabelle I: Berechnete Anisotropiefaktoren A in CuPd-Legierungen in Abhängigkeit von Temperatur und Legierungsgehalt:

Legierung Cu/Pd	T = 85° K	T = 300° K	T = 950° K
80/20	1,25	1,20	1,06
75/25	1,66	1,54	1,26
70/30	1,89	1,78	1,37
65/35	2,11	1,86	1,38
60/40	2,36	2,03	1,42
58/42	2,38	2,02	1,40

Aus obiger Tabelle entnimmt man, daß mit zunehmender Temperatur die Anisotropie der Streuung in diesen Legierungen zurückgeht, während sie mit wachsendem Legierungsgehalt zunimmt.

Dieses Ergebnis deckt sich zwanglos mit dem vorher Gesagten und auch LANGBEIN[40] weist daraufhin, daß Anisotropien im Streumechanismus im Fall isotroper Energieflächen den Absolutbetrag des Hallkoeffizienten erhöhen.

6.2.2. Temperaturverhalten der Hallkonstante unter Berücksichtigung des d-Bandes (Pd-reiche Legierungen)

Auf der Pd-reichen Seite des Legierungssystems muß wegen der d-Löcher des Palladiums zur Beschreibung der Hallkonstante die Zweibandformel (7) mit den Anisotropiefaktoren A_1 und A_2 verwendet werden. KIMURA und SHIMIZU[14] haben in AgPd-Legierungen den Anisotropiefaktor $A_2 = 1$ gesetzt, da

die Defektelektronen des d-Bandes in den Übergangsmetallen und deren Legierungen nur sehr wenig zur Leitfähigkeit beitragen. Der Streuparameter A_1 soll in diesen Legierungen hauptsächlich durch die Streuung der s-Elektronen in unbesetzte d-Zustände bestimmt sein. Die s-Elektronen in den Pd-reichen Legierungen können unter dem Einfluß thermischer Gitterschwingungen sowohl Übergänge zu anderen Energiezuständen im s-Band (ss-Übergänge) als auch Übergänge zu unbesetzten Zuständen mit annähernd gleicher Energie im d-Band machen (sd-Übergänge). Die Übergangswahrscheinlichkeiten für beide Prozesse sind proportional der Zustandsdichten $N_s(E)$ und $N_d(E)$ im s- und d-Band und daher wegen der größeren Zustandsdichte im d-Band besonders groß. In Bild 30 ist der Restwiderstand ϱ_i der CuPd-Legierungen über der Konzentration aufgetragen, wie man ihn durch Extrapolation der Widerstand-Temperatur-Kurven über 80° K hinaus auf T = 0° K annähernd erhält. Bis ca. 45 Atom-% Pd wird der Widerstand durch die Streuung der Leitungselektronen innerhalb des s-Bandes verursacht: ϱ_{ss}. Dieser Kurventeil ist der Nordheim-Regel $\varrho_{ss} = C \cdot x(1 - x)$ mit $C = 10{,}8 \cdot 10^{-5}$ Ω·cm (x = Atom-% Pd) angepaßt und zur Pd-Seite fortgesetzt (gestrichelte Kurve in Bild 30). Die Differenz zwischen Restwiderstand und dem Widerstand durch ss-Übergänge wird dem Anteil der sd-Streuung zum Widerstand auf der Pd-Seite zugeschrieben:

$$\varrho_{sd} = \varrho_i - \varrho_{ss}$$

Die Streuung in den Cu-reichen Legierungen führte zu den berechneten Anisotropiefaktoren in Tabelle 1. Auf der Pd-Seite treten neben der ss-Streuung noch die sd-Übergänge auf. Diese sd-Streuung soll wegen der hohen Zustandsdichte im d-Band die Relaxationsprozesse in den Pd-Legierungen hauptsächlich bestimmen und nach PLATE[19] eine stark anisotrope Streuzeit τ_{sd} haben, die wesentlich in den Anisotropiefaktor A_1 eingeht. Auf Grund dieser Überlegungen müßte der Anisotropiefaktor auf der Pd-Seite größer sein als auf der Cu-Seite, und demgemäß die Anisotropie der Fremdatomstreuung mit wachsendem Restwiderstand zunehmen.

Die Temperaturabhängigkeit von R wird durch das Temperaturverhalten des Anisotropiefaktors und evtl. durch das Verhältnis σ_2/σ_1 bestimmt, sofern beide eine verschiedene Temperaturänderung haben. Da nach PLATE die Anisotropie von τ_{sd} bei tiefen Temperaturen zunimmt, wird dadurch der Tieftemperaturanstieg von $|R|$ in diesen Legierungen bestimmt.

Um über die Anteile der s- und d-Elektronen an der Gesamtleitfähigkeit in den Pd-reichen CuPd-Legierungen Aussagen machen zu können, wurden für die Streuparameter A_1 Werte von KIMURA und SHIMIZU[14] übernommen, die diese Autoren für AgPd-Legierungen angeben. Die Leitfähigkeiten wurden durch Kombination der Gleichungen (5) und (7) berechnet.

Tabelle II: Berechnete Leitfähigkeitsanteile in den Pd-reichen Legierungen:

Legierung Cu/Pd	A_1	σ_1 in $10^4(\Omega\text{cm})^{-1}$	σ_2	$\frac{\sigma_2}{\sigma_1}$	% Anteil des d-Bandes an der Leitfähigkeit
40/60	2,30	1,70	0,38	0,20	18
30/70	2,20	1,70	0,50	0,29	23
20/80	1,90	2,01	0,80	0,39	28
10/90	1,50	2,80	1,30	0,46	32
0/100	1,00	4,70	3,72	0,79	44

Der Anteil des d-Bandes an der Leitfähigkeit nimmt mit steigendem Pd-Gehalt zu. Eine weitere Vergrößerung des Anisotropiefaktors A_1 bewirkt eine Verschiebung der Leitfähigkeitsbeiträge zu Gunsten des d-Bandes. Dies würde der allgemeinen Vorstellung widersprechen, daß in den Übergangsmetallen und ihren Legierungen in der Hauptsache das s-Band Träger der Leitfähigkeit ist. Eine Korrektur könnten obige Ergebnisse zu Gunsten des s-Bandes erfahren, wenn man für den Anisotropiefaktor A_2 der d-Elektronen nicht den Wert 1 sondern einen Wert größer als 1 annimmt.

6.2.3. Temperaturverhalten der Hallkonstante der reinen Metalle Kupfer und Palladium

Die geringe Temperaturabhängigkeit der Hallkonstante der reinen Metalle deutet darauf hin, daß der Einfluß der Anisotropie thermischer Streuung bei höheren Temperaturen relativ klein ist. Der Tieftemperaturanstieg von $|R|$ des reinen Cu unterhalb 200° K wird durch die Anisotropie der Phononenstreuung bestimmt. Nach ZIMAN[41] nimmt die Relaxationszeit τ_1 der am "Bauch" des Fermikörpers sitzenden Elektronenzustände mit fallender Temperatur rasch zu. Bei hinreichend tiefen Temperaturen frieren Umklapp-Prozesse für Zustände am Bauch ein, da diese Phononen nicht mehr angeregt werden können, und die Relaxationszeit, die nur durch N-Prozesse bestimmt wird, nimmt zu. An den Hälsen der Fermifläche gibt es keine untere Grenze für den U-Prozesse beschreibenden Phononenvektor q_U und U-Prozesse tragen bis zu den tiefsten Temperaturen zur Streuung bei. Die Relaxationszeit τ_2 der Halselektronen nimmt demgemäß nicht so rasch zu, und man kann erwarten, daß das Verhältnis τ_1/τ_2 mit fallender Temperatur zunimmt.

Bei hohen Temperaturen, wo alle Phononen angeregt sind, kann man erwarten, daß die Streuung mehr oder weniger isotrop ist, d.h. $\tau_1/\tau_2 \approx 1$.

DUGDALE und BASINSKI[42] und auch ZIMAN[41] geben Näherungswerte für das Verhältnis der Relaxationszeiten τ_1/τ_2 in Kupfer für Phononenstreuung an:

T °K	25	65	170	330
$\frac{\tau_1}{\tau_2}$	2,50[42]	2,20[41]	1,10[42]	1,00[42]

Durch einfache Umformung der Gleichung (4) erhält man:

$$R = -\frac{1}{N_A \cdot e} \cdot \frac{\frac{n_1}{m_1^2}\frac{\tau_1^2}{\tau_2^2} - \frac{n_2}{m_2^2}}{\left(\frac{n_1}{m_1}\frac{\tau_1}{\tau_2} + \frac{n_2}{m_2}\right)^2} \qquad (13)$$

Demnach ist für den Tieftemperaturanstieg der Hallkonstante in der Hauptsache das Verhältnis der Relaxationszeiten τ_1/τ_2 in Gleichung (13) bestimmend.

Berechnet man an Hand von Gleichung (13) mit den von KIP und Mitarbeitern[43] aus Zyklotron-Resonanz-Experimenten ermittelten effektiven Massen $m_1 = 1{,}36 \cdot m_o$ und $m_2 = 0{,}60 \cdot m_o$ und aus den obigen Verhältnissen der Relaxationszeit die Hallkonstante, dann erhält man die in Tabelle III aufgezeichneten Werte.

Tabelle III: Hallkoeffizienten von reinem Kupfer

Temperatur ^oK	$\frac{\tau_1}{\tau_2}$	$R_{berechn.}$ $cm^3/A \cdot sec$	$R_{exp.}$ $cm^3/A \cdot sec$
330	1,00	$-4{,}50 \cdot 10^{-5}$	$-5{,}10 \cdot 10^{-5}$
170	1,10	$-4{,}90 \cdot 10^{-5}$	$-5{,}00 \cdot 10^{-5}$
65	2,20	$-6{,}50 \cdot 10^{-5}$	$-6{,}10 \cdot 10^{-5}$
25	2,50	$-6{,}70 \cdot 10^{-5}$	$-6{,}75 \cdot 10^{-5}$ [44]

Nach Lage der Dinge ist es bemerkenswert, wie gut die berechneten und experimentellen Werte der Hallkonstante von Kupfer übereinstimmen, und wie gut der Anstieg der Hallkonstante bei tiefen Temperaturen durch die unterschiedlichen Streuzeiten von Bauch- und Halselektronen gedeutet werden kann. Der Vollständigkeit halber sollen noch die nach den Gleichungen (4) und (5) aus den Meßdaten errechneten Leitfähigkeitsanteile der Bauch- und Halselektronen für reines Kupfer angegeben werden:

T °K	σ_1	σ_2	$\frac{\sigma_2}{\sigma_1}$
	in $10^4(\Omega cm)^{-1}$		
300	52,00	5,24	0,10
80	469,30	40,70	0,087

Da der Temperaturverlauf der Hallkonstante von reinem Palladium nach unseren Befunden dem von reinem Kupfer weitgehend ähnlich ist, dürfte die hier für Cu gegebene Deutung ceteris paribus auch auf Pd zutreffen.

6.2.4. Temperaturverhalten der Hallkonstante in Legierungen mit gemischter Leitung (geordnete Phasen)

Wenn beide Anteile $\sigma_1^2 R_1 A_1$ und $\sigma_2^2 R_2 A_2$ von Gleichung (7) etwa zu gleichen Anteilen die Hallkonstante bestimmen, d.h. wenn die Hallkonstante sehr klein wird wie in den beiden Ordnungsgebieten des CuPd-Legierungssystems, dann beeinflußt eine Temperaturveränderung beide Summanden über die Anisotropiefaktoren wegen des unterschiedlichen Vorzeichens von R_1 und R_2 gegenläufig. Es kann dann entweder ein geringer negativer oder positiver Temperaturkoeffizient der Hallkonstante auftreten, oder aber der Effekt kann sich sogar aufheben, d.h. R temperaturunabhängig werden.

Die Beeinflussung des Streufaktors dürfte in diesen geordneten Legierungen auch in der Hauptsache durch die anisotrope Streuung an Fremdatomen erfolgen. Wie jedoch aus der Verringerung des Restwiderstandes in Bild 30 hervorgeht, wird die Elektronenstreuung an Fremdatomen beim Übergang zur geordneten Atomverteilung herabgesetzt. Die Verminderung der anisotropen Streuung sollte in der CuPd-Phase stärker sein als in der Cu_3Pd-Phase.

Die geordneten Legierungen des Cu_3Pd-Gebietes, die eine große Löcherzahl und eine starke Löcherleitung haben, zeigen fast alle von tiefen Temperaturen bis zur kritischen

Temperatur T_c einen positiven Temperaturkoeffizienten der Hallkonstante (siehe Bilder 11 - 13). Das bedeutet, daß der Summand $\sigma_2^2 R_2 A_2$ der Defektelektronen empfindlicher von der Temperatur beeinflußt wird als der erste Summand $\sigma_1^2 R_1 A_1$, wobei allerdings $\sigma_1^2 R_1 A_1 > \sigma_2^2 R_2 A_2$ sein muß, solange die Hallkonstante ihrem Betrage nach negativ ist. In der Legierung mit 15 Atom-% Pd tritt der Fall ein, daß R bei etwa 240° K ihr Vorzeichen wechselt. In dieser Legierung wird durch Temperaturerniedrigung erstmals $\sigma_1^2 R_1 A_1 < \sigma_2^2 R_2 A_2$, was auf eine bei abnehmender Temperatur stärker zunehmende Anisotropie der Streuung der löcherähnlichen Leitungselektronen hindeutet.

Die geordnete Legierung mit 25 Atom-% Pd, die bei allen Temperaturen den größten negativen Betrag der Hallkonstante der untersuchten Legierungen dieses Überstrukturgebietes aufweist, hat zu tiefen Temperaturen hin einen negativen Temperaturkoeffizienten der Hallkonstante (Bild 14), während sie zwischen Raumtemperatur und ca. 500° K annähernd temperaturunabhängig ist. In dieser Legierung wird das Tieftemperaturverhalten mehr durch den Elektronenterm in der Zweibandformel bestimmt. Oberhalb Zimmertemperatur werden beide Summanden gleichermaßen beeinflußt, und R bleibt nahezu temperaturunabhängig.

Während im Cu_3Pd-Gebiet für die Abnahme von $|R|$ bei der Ordnungseinstellung vornehmlich der hohe Löcheranteil ($n_2/n_1 = 7 - 8$) bestimmend sein dürfte, wird in der CuPd-Phase neben den zusätzlichen Defektelektronen ($n_2/n_1 = 0{,}25 - 0{,}28$) die Verringerung der anisotropen Streuung (Abnahme des Restwiderstandes) maßgebend sein. Darauf haben schon SEEMANN und SCHERER[3] auf Grund von Änderungen des magnetischen Widerstandes in diesen Ordnungsphasen hingewiesen.

Das Temperaturverhalten der Hallkonstante der untersuchten Legierungen der geordneten CuPd-Phase ist einheitlich. Zu tiefen Temperaturen wird die Anisotropie der Streuung im

Elektronenterm der Zweibandformel bedeutsam. Dies drückt sich durch einen Anstieg von $|R|$ bei tiefen Temperaturen aus. Die nur sehr geringe Temperaturabhängigkeit der Hallkonstante oberhalb Raumtemperatur dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die Streuung der Leitungselektronen in diesen geordneten Legierungen bei hohen Temperaturen weitgehend isotrop ist. Mehr läßt sich unter den gegebenen Umständen nicht sagen.

In der folgenden Tabelle sind Werte für Legierungen aus beiden Ordnungsgebieten zusammengestellt, die unter Verwendung der Gleichungen (5) und (7) mit den Anisotropieparametern $A_1 = 1$, $A_2 = 1$ und der in Abschnitt 6.1. abgeschätzten Ladungsträgerzahlen aus Meßergebnissen von Hallkonstante und Leitfähigkeit berechnet wurden. Weiterhin enthält die Tabelle den Koeffizienten $\overline{B}$ der magnetischen Widerstandsänderung, wie er aus diesen Bandparametern nach dem Zweibandmodell von WILSON und SONDHEIMER[45] berechnet wurde. Diese Werte sind den von SEEMANN und SCHERER[3] experimentell erhaltenen Ergebnissen gegenübergestellt.

Tabelle IV: Bandparameter und Koeffizienten der magnetischen Widerstandsänderung in geordneten Cu_3Pd- und CuPd-Legierungen

Legierung Atom-% Pd	n_1	n_2	σ_1 in $10^4 (\Omega cm)^{-1}$	σ_2 in $10^4 (\Omega cm)^{-1}$	$\frac{\sigma_2}{\sigma_1}$	$\overline{B}_{ber.}$ $10^{-8} cm^4/A \cdot sec^2$	$\overline{B}_{exp.}$ $10^{-8} cm^4/A \cdot sec^2$
0[1]	0,95	0,05	52,00	5,24	0,10	0,40	0,81
0[2]	0,95	0,05	469,00	40,70	0,087	0,26	0,72
10	0,05	0,36	3,21	6,85	2,45	8,50	11,00
15	0,04	0,33	2,81	7,90	2,83	8,70	11,00
20	0,03	0,27	2,70	7,58	2,81	14,90	12,00
40	0,47	0,13	10,72	3,54	0,33	1,50	14,00
45	0,44	0,11	14,95	4,37	0,30	1,70	10,00

1): 300° K
2): 80° K

Vergleicht man die berechneten Koeffizienten der transversalen magnetischen Widerstandsänderung $\overline{B}$ mit den gemessenen, so kommt man zu folgenden Aussagen:
Bei reinem Kupfer und bei den Legierungen des Cu_3Pd-Gebiets wird durch die Wilsonsche Zweibandformel relativ gute Übereinstimmung erzielt, im CuPd-Gebiet dagegen weichen die Absolutbeträge der berechneten und gemessenen Koeffizienten $\overline{B}$ maximal um den Faktor 9 ab. Die nächstliegende Ursache dürfte in der bei den in Frage kommenden Legierungen möglichen Wechselwirkung zwischen dem s- und d-Band zu suchen sein.

6.3. Ordnungs- Unordnungsübergänge

Ausgehend vom Zustand geordneter Atomverteilung beobachtet man bei der Verformung und beim Abschrecken von hoher Temperatur in beiden Überstrukturgebieten eine Änderung der gemessenen Eigenschaften, die dem Zustand regelloser Atomverteilung entsprechen. Es wird angenommen[29], daß durch die Kaltverformung und der damit verbundenen Gitterdeformation die geordneten Bereiche in den Legierungen soweit zerkleinert werden, daß die Überstrukturlinien nicht mehr zu erkennen sind und Hallkonstante und elektrischer Widerstand sich entsprechend ändern.

Im Cu_3Pd-Gebiet erfolgt der Übergang von der regellosen Atomverteilung zur geordneten Atomverteilung relativ langsam. Der vom normalen Temperaturverhalten abweichende Abfall des Widerstandes in den kaltgewalzten Proben, der etwa 150° C unterhalb der kritischen Temperatur T_c beginnt (siehe z.B. Bild 21 und 22), deutet darauf hin, daß die kleinen Bereiche (Keime) mit geordneter Struktur auf Kosten der ungeordneten Matrix anwachsen. Dieser Wachstumsprozeß wird jedoch bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 1,3°/min. nicht vollständig durchgeführt, sondern es bleibt noch ein gewisser Unordnungsgrad als Folge der mit der Temperatur zunehmenden Gitterschwingungen erhalten. Infolgedessen er-

reicht der Widerstand der kaltverformten Proben gemäß Bild 21 und 22 unterhalb von T_c noch nicht den Wert der erholten Proben.

Der Übergang vom geordneten zum regellosen Mischkristall vollzieht sich bei diesen Legierungen ebenfalls nicht abrupt. Der steilere Anstieg von Hallkonstante und elektrischem Widerstand, auch ca. 150° C unterhalb T_c beginnend, beweist, daß die Ordnung sich nach und nach aufhebt, wobei in Folge der Beweglichkeit der Gitterionen sich ein der Temperatur entsprechendes Gleichgewicht von geordneter und ungeordneter Phase einstellen kann.

Im CuPd-Gebiet erfolgt der Übergang von der geordneten zur regellosen Atomverteilung wesentlich rascher als in der Cu_3Pd-Phase. Die von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängende Breite der Hysterese von Hallkonstante und elektrischem Widerstand zeigt, daß die ungeordnete kfz. Phase unter die beim Aufheizen gemessene Umwandlungstemperatur erhalten werden kann. Hallkonstante und elektrischer Widerstand fallen dann aber auf die Werte der geordneten krz. Legierungen ab, ein Zeichen dafür, daß rein krz. Struktur bei tieferen Temperaturen vorhanden ist. Offen bleibt die Frage, ob der Übergang von der ungeordneten kfz. Struktur in die geordnete krz. Struktur über eine geordnete kfz. oder eine ungeordnete krz. Phase verläuft.

Ausgehend von tiefen Temperaturen wandelt sich die regellose kfz. Struktur, die durch Kaltwalzen erreicht wurde, sprunghaft bei Temperaturen um 500° K in die geordnete krz. Struktur um. Infolgedessen liegen die bei Temperaturen oberhalb von 500° K gemessenen ϱ-Werte unabhängig vom Ausgangszustand auf einer gemeinsamen Kurve, die bei T_c sprunghaft ansteigt als Zeichen dafür, daß bei Erreichen der kritischen Temperatur die geordnete Atomverteilung verschwindet und in eine regellose übergeht.

7. Zusammenfassung

Es wurde eine Apparatur entwickelt zur Messung der Hallspannung nach der Gleichstrom-Gleichfeld-Methode zwischen der Siedetemperatur des Stickstoffs und etwa 1000° K.

Die Hallkonstante und der elektrische Widerstand von 17 Kupfer-Palladium-Legierungen und der reinen Metalle Kupfer und Palladium wurden nach verschiedenen Behandlungszuständen wie 50 %-iges Kaltwalzen, Abschrecken von 700° C und Anlaßbehandlungen bestimmt.

Die Legierungen im kaltverformten und abgeschreckten Zustand zeigen einen Verlauf von Hallkonstante und von elektrischem Widerstand, der regelloser Atomverteilung entspricht. Die Abweichung der Hallkonstante der Legierungen mit regelloser Atomverteilung von der nach dem "rigid-band model" berechneten wird durch die Annahme eines anisotropen Streumechanismus der Leitungselektronen an den Fremdatomen erklärt.

Die durch eine 21-tägige Abkühlung von 750° C auf Raumtemperatur hervorgerufene geordnete Atomverteilung bewirkt in den beiden Überstrukturgebieten eine Verschiebung des Betrages der Hallkonstante in positiver Richtung. Durch die Ordnungseinstellung entsteht im k-Raum ein neuer Brillouinkörper, der eine Änderung der Ladungsträgerzahlen bewirkt.

Abschätzungen ergaben, daß die Abnahme der Hallkonstante beim Übergang zur geordneten Atomverteilung in den Legierungen des Cu_3Pd-Gebietes in der Hauptsache auf die jetzt auftretenden großen Löcherzahlen und die damit verbundene Löcherleitung zurückzuführen ist.

Bei der Einstellung der geordneten Atomverteilung im CuPd-Gebiet wird für die Abnahme der Hallkonstante neben dem Auftreten von positiven Leitungselektronen die Verminderung der anisotropen Elektronenstreuung an Fremdatomen verantwortlich gemacht.

Der experimentell bestimmte Temperaturverlauf der Hallkonstante in den reinen Metallen und Legierungen kann nur mit der Annahme einer anisotropen Streuung der Leitungselektronen erklärt werden. In den reinen Metallen ist es überwiegend eine Streuung an Phononen, die bei hohen Temperaturen als isotrop und bei tiefen Temperaturen durch das Einfrieren von Umklapp-Prozessen als anisotrop angesehen werden kann.

In Legierungen erfolgt die Streuung der Leitungselektronen in der Hauptsache an Gitterfehlern und Fremdatomen. Die Anisotropie dieser Streuung nimmt mit steigendem Restwiderstand zu und nimmt mit zunehmender Temperatur ab.

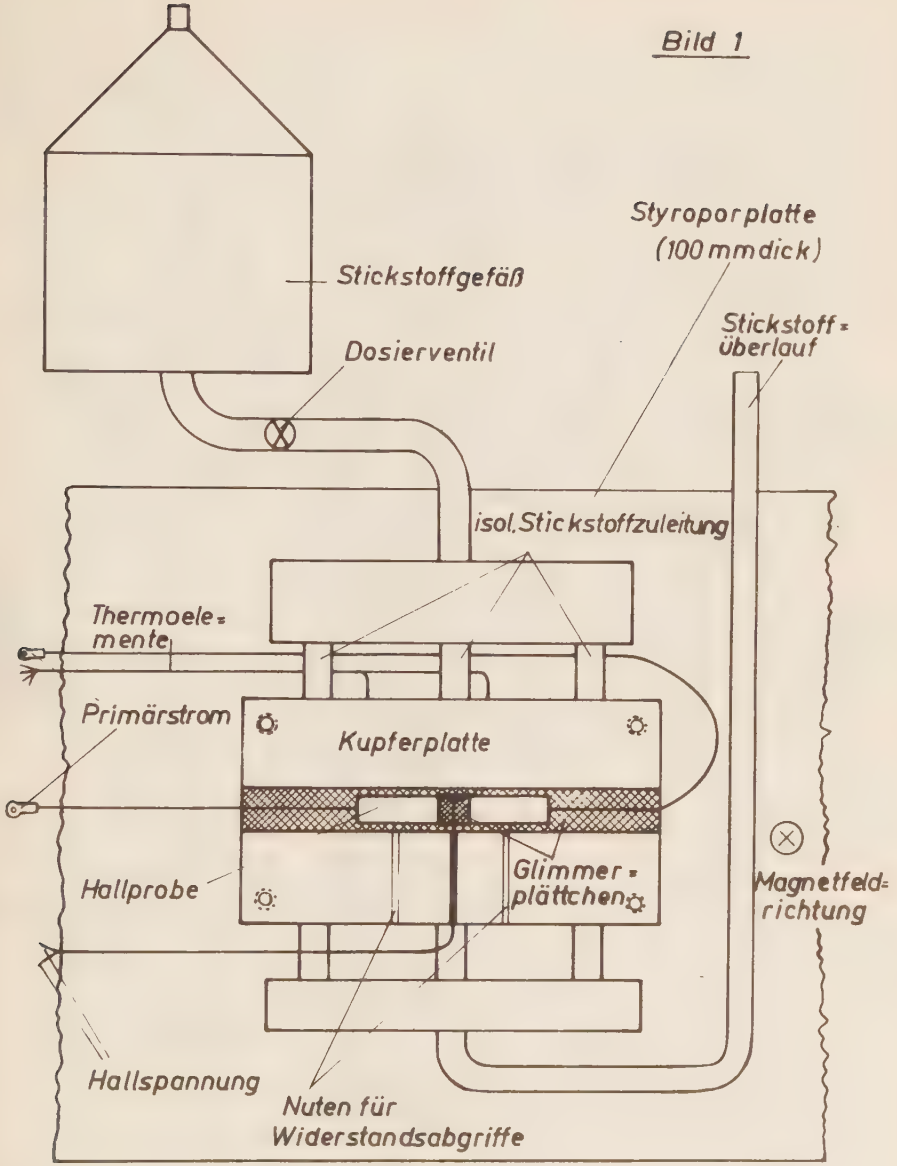
Der Übergang von der geordneten zur ungeordneten Atomverteilung in den Legierungen der beiden Ordnungsgebiete wird bei Temperaturerhöhung durch die Hallkonstante in qualitativ gleicher Weise wie durch den elektrischen Widerstand wiedergegeben.

8. Literaturverzeichnis

1. J.R.A. Cooper, S. Raimes, Phil. Mag. 4, 145 (1959)
2. D. Greiber, Diss., Saarbrücken (1963)
3. H.J. Seemann, G. Scherer, Z. Metallkde 59, 809 (1968)
4. F.W. Jones, C. Sykes, J. Inst. Met. 65, 419 (1939)
5. D. Watanabe, S. Ogawa, J. phys. Soc. Jap. 11, 226 (1956)
6. M. Hirabayashi, S. Ogawa, J. Phys. Soc. Jap. 12, 259 (1957)
7. K. Schubert, B. Kiefer, M. Wilkens, R. Haufler, Z. Metallkde 46, 692 (1955)
8. H.J. Seemann, G. Rennollet, Z. f. Phys. 196, 486 (1966)
9. J.M. Ziman, Adv. in Phys. 10, 1 (1961)
10. D. Hagmann, K.E. Saeger, Z. Metallkde. 54, 650 (1963)
11. E.H. Sondheimer, Proc. Roy. Soc. A 193, 484 (1948)
12. B.R. Coles, Phys. Rev. 101, 1254 (1956)
13. D. Hagmann, T. Ricker, Z. Metallkde. 55, 789 (1964)
14. H. Kimura, M. Shimizu, J. phys. Soc. Jap. 20, 770 (1965)
15. W. Köster, W. Lang, Z. Metallkde. 49, 443 (1958)
16. M.J. Kim, W.F. Flanagan, Acta Met. 15, 735 (1967)
17. C.H. Johansson, J.O. Linde, Ann. d. Phys. 82, 449 (1927)
18. B. Svensson, Ann. d. Phys. 14, 699 (1932)
19. H. Plate, Phys. kond. Mat. 4, 355 (1966)
20. W. Köster, D. Hagmann, K.E. Saeger, Z. Metallkde. 54, 619 (1963)
21. W. Frank, Appl. Sci. Res. B 6, 379 (1957)
22. K. Yonemitsu, T. Sato, J. phys. Soc. Jap. 13, 998 (1958)
23. G. Borelius, C.H. Johansson, J.O. Linde, Ann. d. Phys. 86, 291 (1928)
24. R. Taylor, J. Inst. Met. 65, 419 (1939)
25. T. Ricker, E. Pflüger, Z. Metallkde. 57, 39 (1966)
26. F.E. Jaumot, A. Sawatzky, Acta Met. 4, 118 (1956)
27. W. Köster, Th. Halpern, Z. Metallkde. 52, 821 (1961)
28. M. Hansen, Constitution of binary alloys, Mc Graw-Hill, New York, 1958
29. H.J. Seemann, F. Glander, Z. Metallkde. 20, 68 (1938)
30. A.E. Stern, Phys. Rev. 140A, 2105 (1965)
31. J.J. Vuillemin, Phys. Rev. 144, 396 (1966)

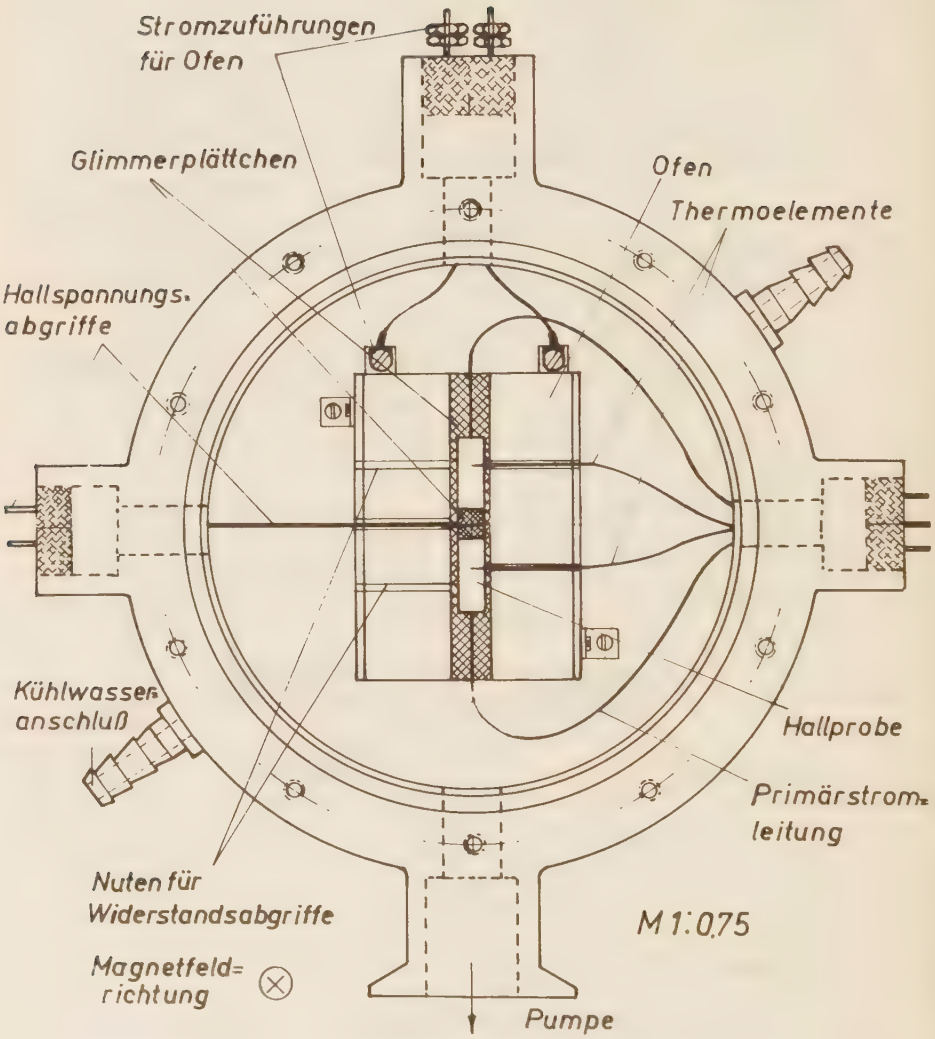
32. J.S. Dugdale, A.M. Guénault, Phil. Mag. 13, 503 (1966)
33. N.F. Mott, Proc. Phys. Soc. 47, 571 (1935); Proc. Roy. Soc. A 153, 699 (1936)
34. L.P. Bouckaert, R. Smoluchowski, E. Wigner, Phys. Rev. 50, 58 (1936)
35. H. Sato, R.S. Toth, Metallurgical Society Conferences 29, (1965), Gordon and Breach Science Publishers, New York, London, Paris
36. A.R. v.Neida, R.B. Gordon, Phil. Mag. 7, 1129 (1962)
37. W.A. Harrison, Phys. Rev. 116, 555 (1959); Rhys. Rev. 118, 1190 (1960); The Fermi Surface, (1960) John Wiley & Sons, New York - London
38. V. Heine, Proc. Roy. Soc. A 240, 340 (1957)
39. T. Ricker, Z. Metallkde. 55, 784 (1964)
40. D. Langbein, Z. f. Phys. 172, 358 (1963)
41. J.M. Ziman, Phys. Rev. 121, 1320 (1961)
42. J.S. Dugdale, Z.S. Basinski, Phys. Rev. 157, 552 (1967)
43. A.F. Kip, D.N. Langenberg, T.W. Moore, Phys. Rev. 124, 359 (1961)
44. P.G. Berlincourt, Phys. Rev. 112, 381 (1958)
45. A.H. Wilson, E.H. Sondheimer, Proc. Roy. Soc. A 190, 435 (1947)

Bild 1



Draufsicht der Apparatur zur Messung der Hallspannung und des elektr. Widerstandes bei niedrigen Temperaturen

Bild 2



Draufsicht der Apparatur zur Messung der Hallspannung und des elektr. Widerstandes bei hohen Temperaturen

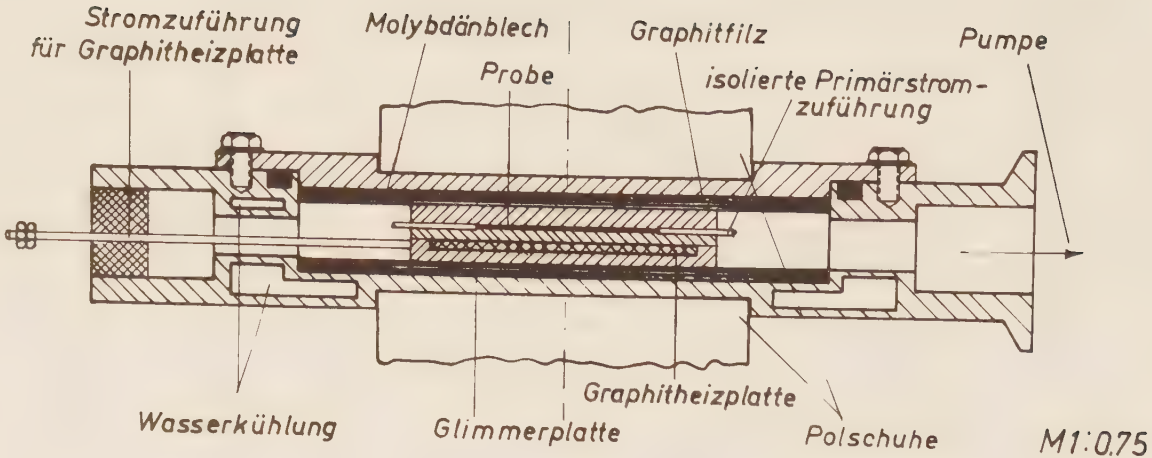
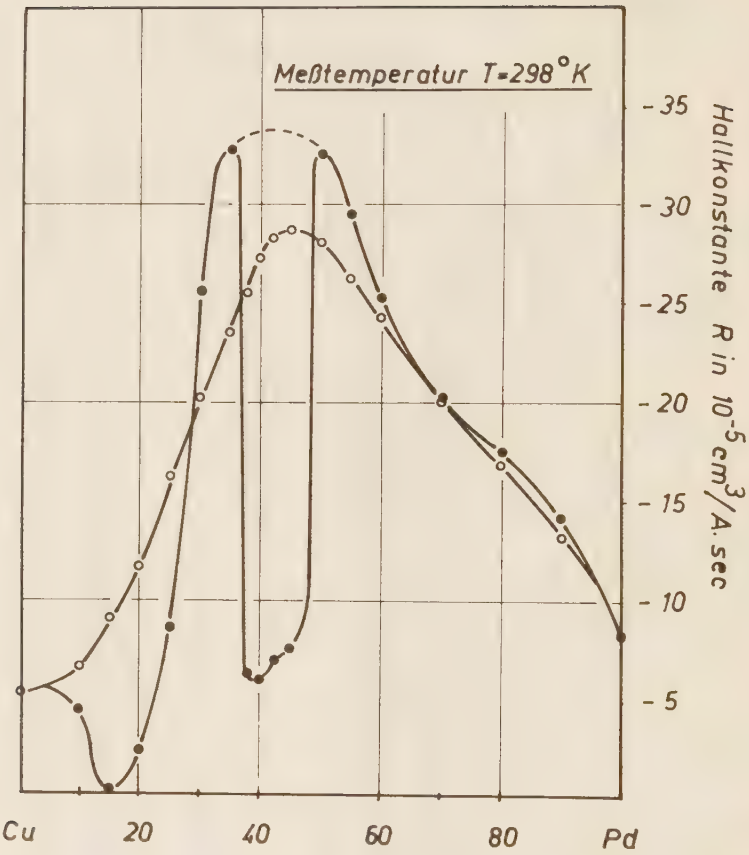


Bild 3 Schnitt der Apparatur zur Messung der Hallspannung und des elektr. Widerstandes bei hohen Temperaturen

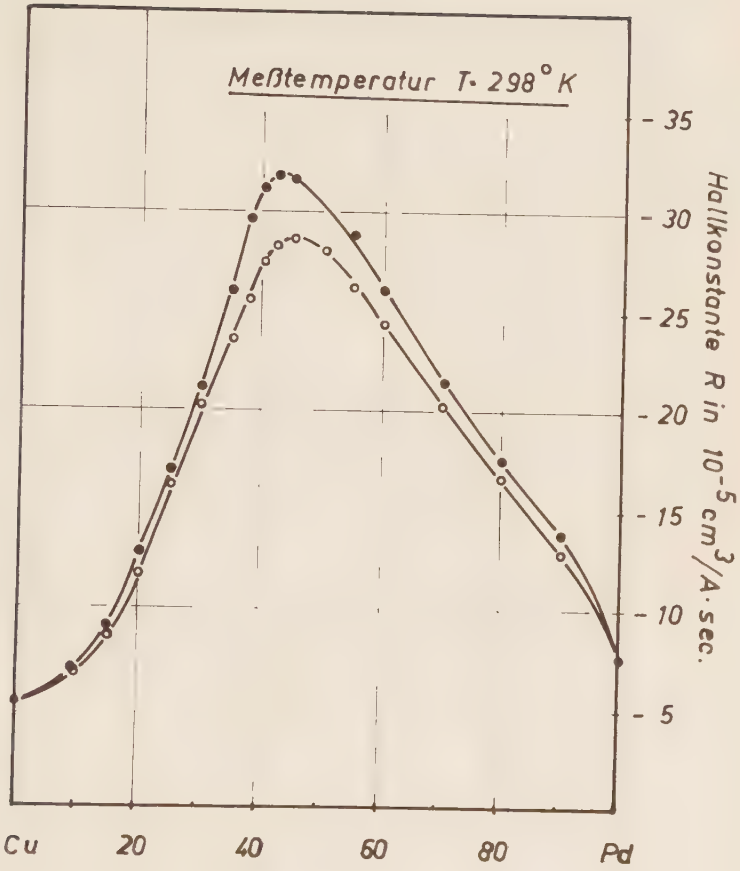


Konzentrationsabhängigkeit der Hallkonstante im System Cu/Pd

● erholter Zustand

○ 50% kaltverformt

Bild 4

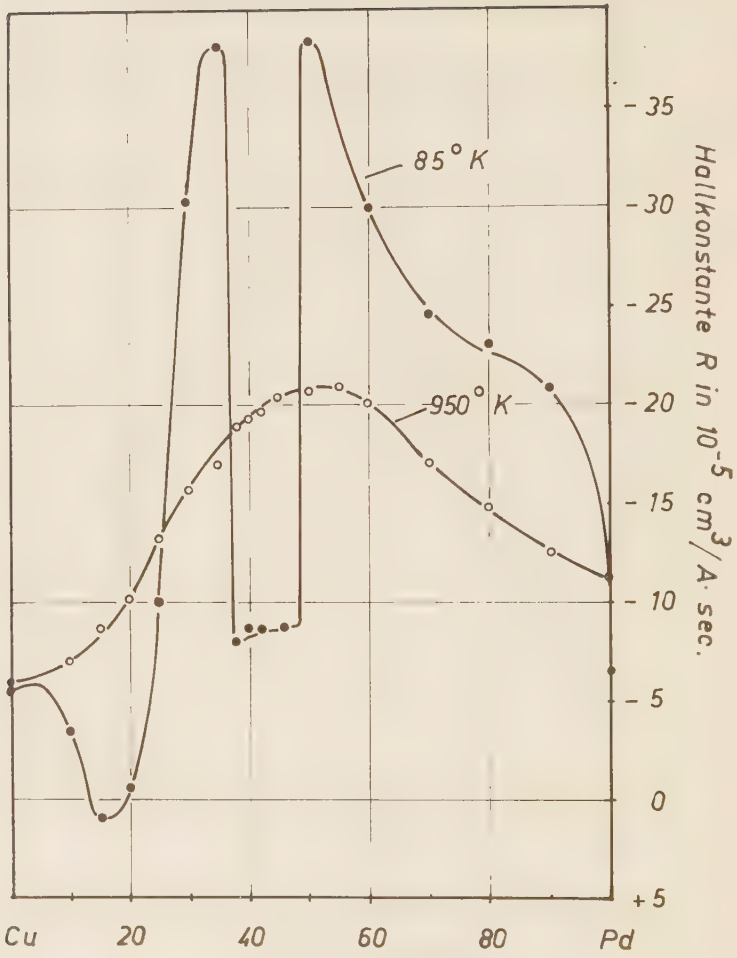


Konzentrationsabhängigkeit der Hallkonstante im System Cu/Pd

• nach Abschrecken von 700°C

○ 50% kaltverformt

Bild 5

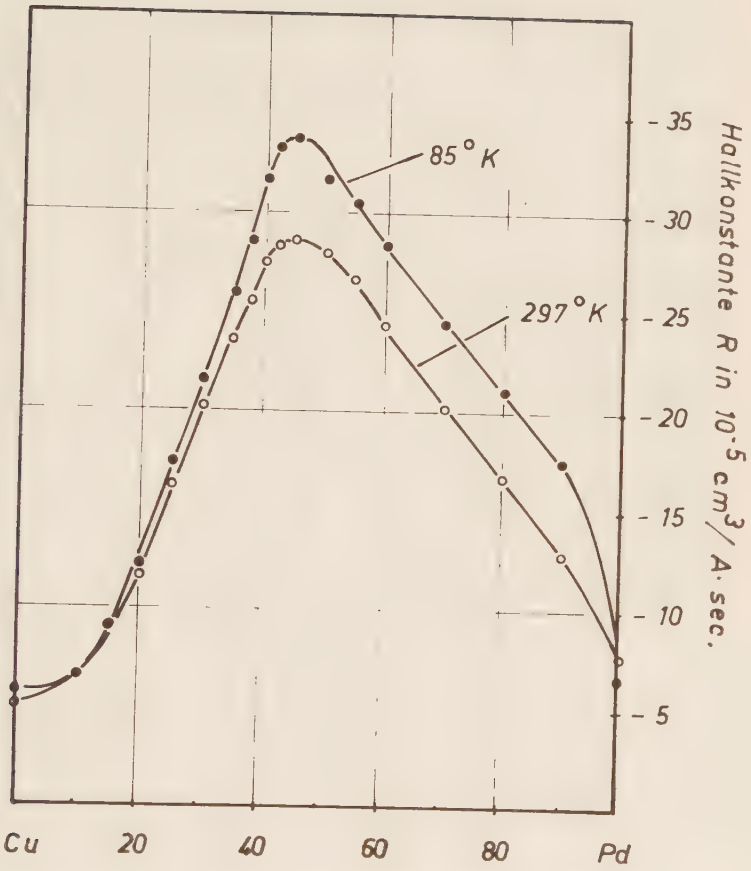


Temperaturverhalten der Hallkonstante

im System Cu/Pd

(erholter Zustand)

Bild 6

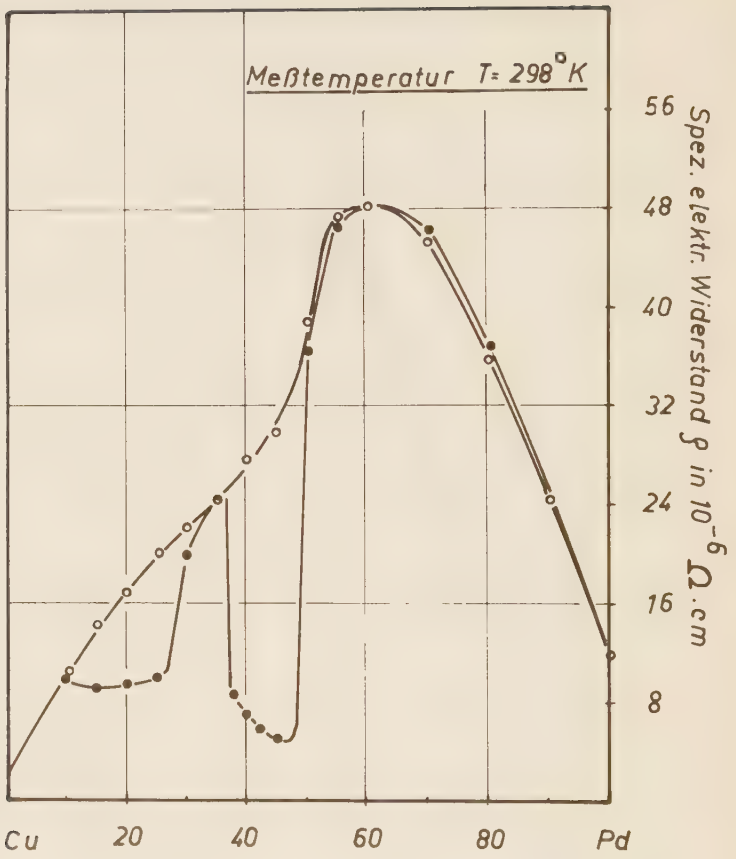


Temperaturverhalten der Hallkonstante

im System Cu/Pd

(kaltverformter Zustand)

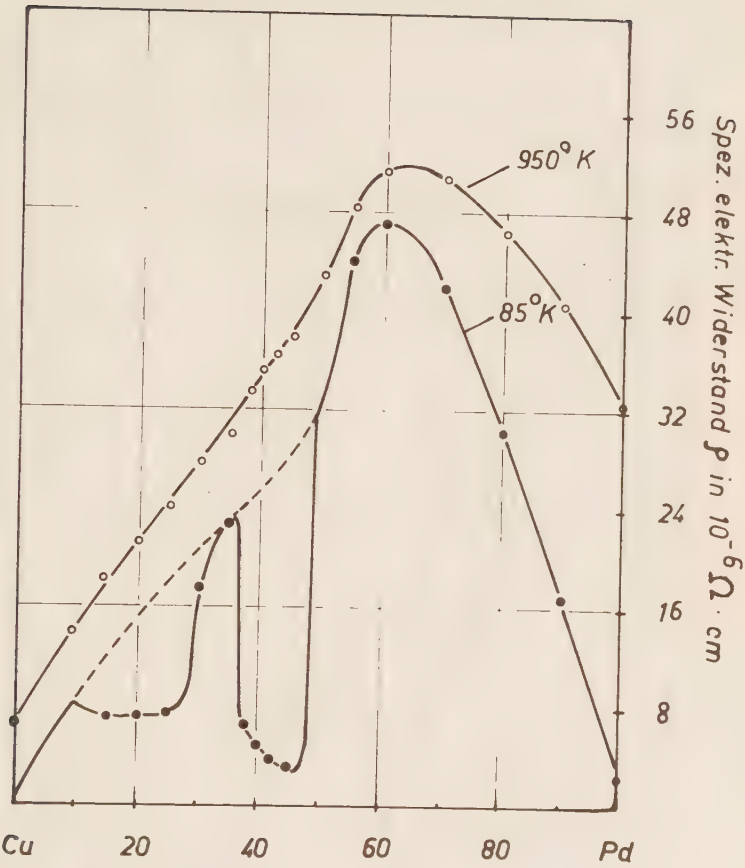
Bild 7



Konzentrationsabhängigkeit des spez. elektr. Widerstand im System Cu/Pd

- erholter Zustand
- 50% kaltverformt

Bild 8



Temperaturverhalten des spez. elektr. Widerstandes im System Cu/Pd (erholter Zustand)

Bild 9

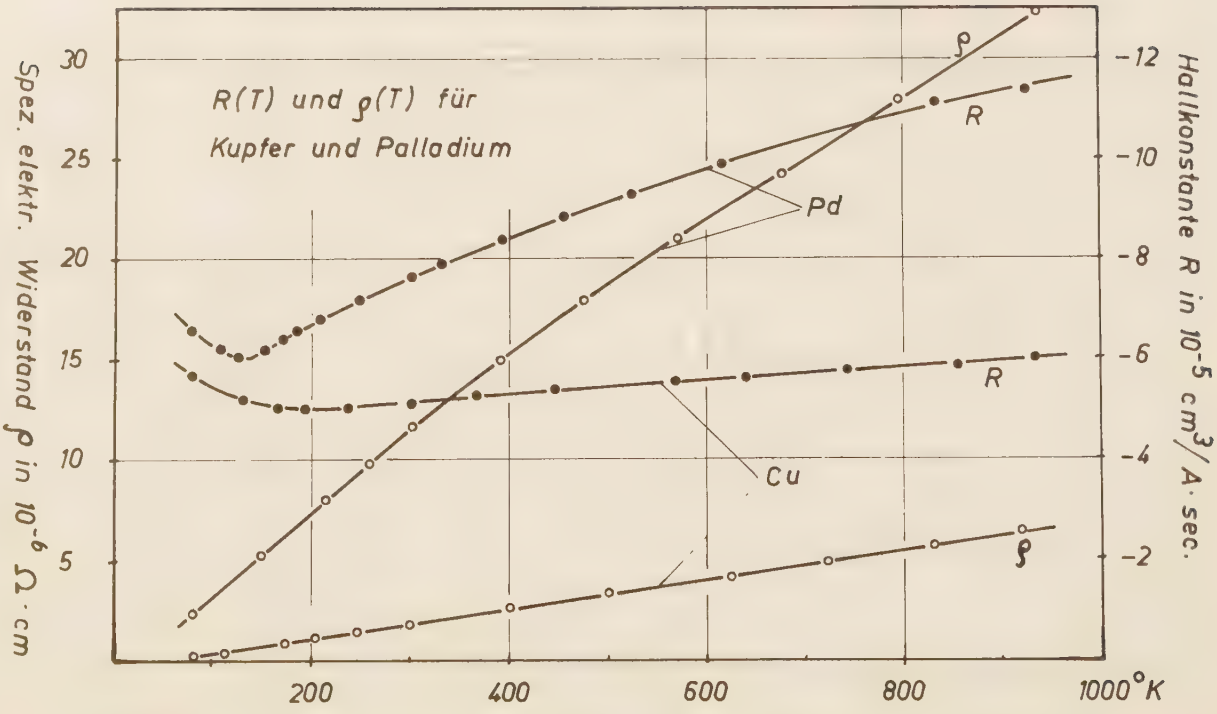

R(T) und ρ(T) für
Kupfer und Palladium
Spez. elektr. Widerstand ρ in 10⁻⁶ Ω · cm
Hallkonstante R in 10⁻⁵ cm³/A · sec.
30
25
20
15
10
5
-12
-10
-8
-6
-4
-2
200
400
600
800
1000°K
ρ
R
Pd
R
Cu
ρ

Bild 10

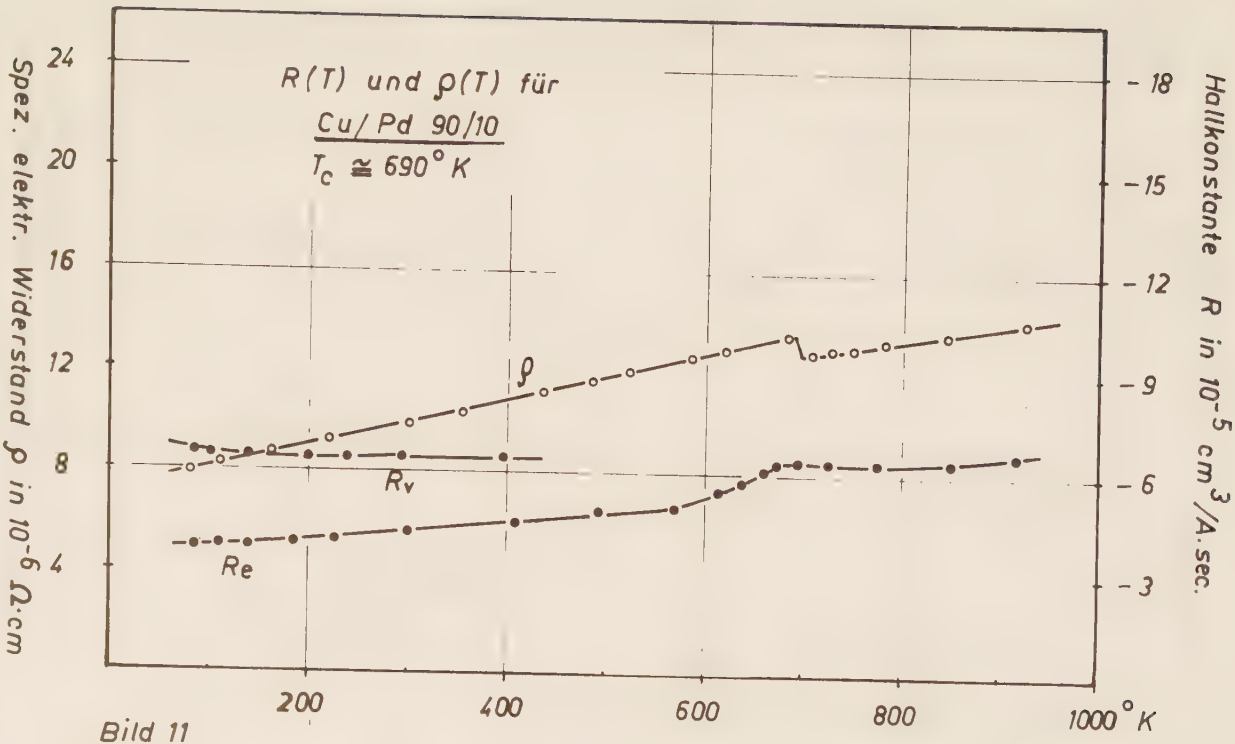

R(T) und ρ(T) für
Cu/Pd 90/10
$T_c \cong 690°K$
ρ
R_v
R_e
Spez. elektr. Widerstand ρ in $10^{-6}\,\Omega\cdot cm$
Hallkonstante R in $10^{-5}\,cm^3/A.sec.$
24
20
16
12
8
4
18
15
12
9
6
3
200
400
600
800
1000 °K

Bild 11

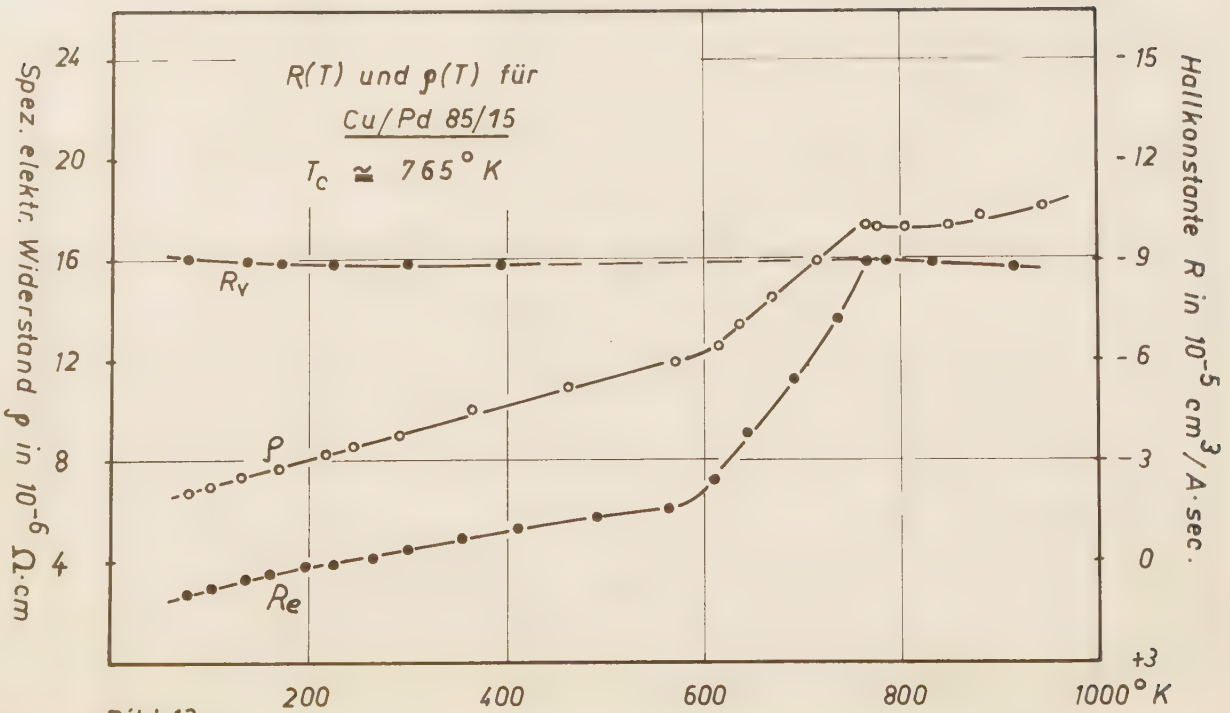

R(T) und ρ(T) für
Cu/Pd 85/15
$T_c \approx 765°K$
R_V
ρ
R_e
Spez. elektr. Widerstand ρ in $10^{-6}\ \Omega\cdot cm$
Hallkonstante R in $10^{-5}\ cm^3/A\cdot sec.$
24
20
16
12
8
4
15
12
9
6
3
0
+3
200
400
600
800
1000°K

Bild 12

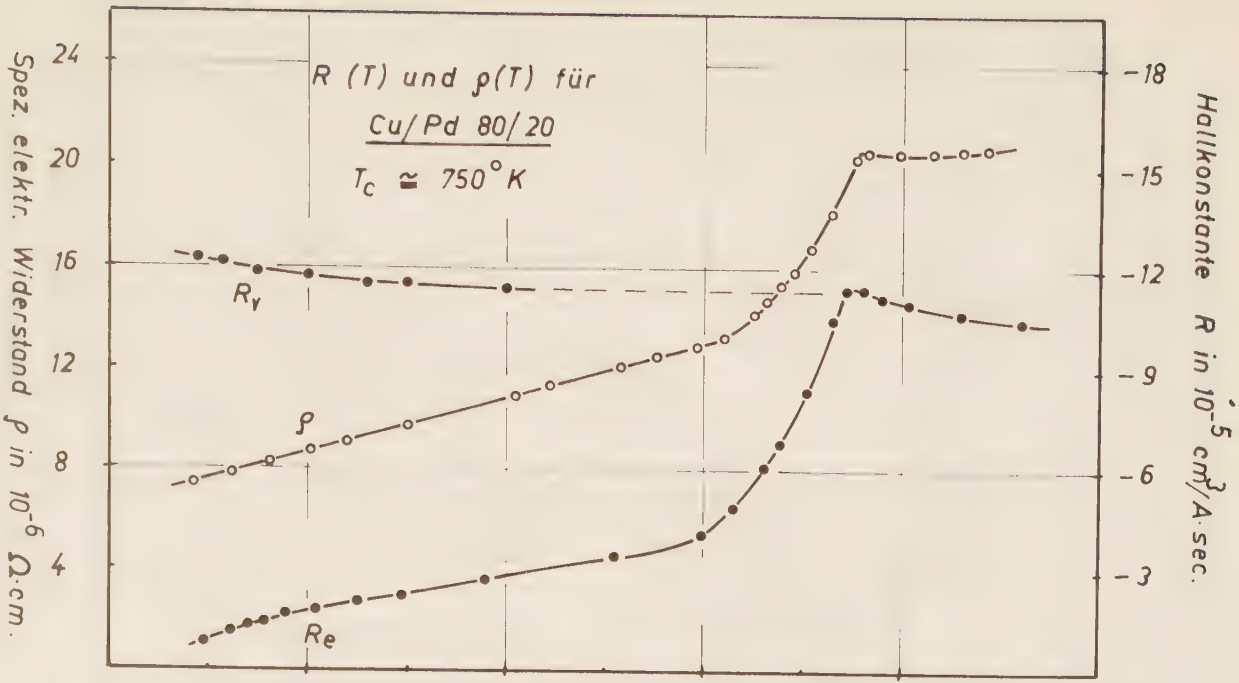

R (T) und ρ(T) für
Cu/Pd 80/20
$T_c \cong 750°K$
R_v
ρ
R_e
Spez. elektr. Widerstand ρ in 10^{-6} Ω·cm.
Hallkonstante R in 10^{-5} cm^3/A·sec.
24
20
16
12
8
4
−18
−15
−12
−9
−6
−3
200
400
600
800
1000°K

Bild 13

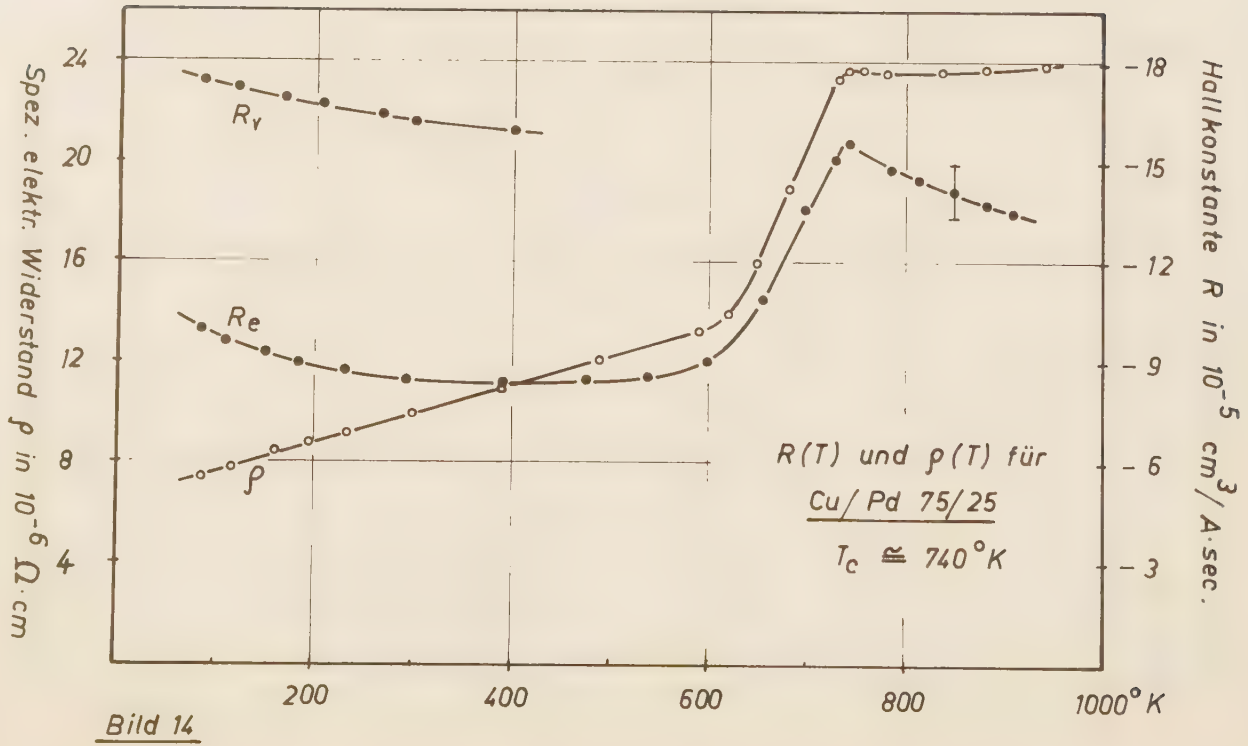

Spez. elektr. Widerstand ρ in 10^{-6} Ω·cm
Hallkonstante R in 10^{-5} $cm^3/A \cdot sec.$
24
20
16
12
8
4
18
15
12
9
6
3
200
400
600
800
1000° K
R_V
R_e
ρ
R(T) und ρ(T) für
Cu/Pd 75/25
$T_c \cong 740°K$

Bild 14

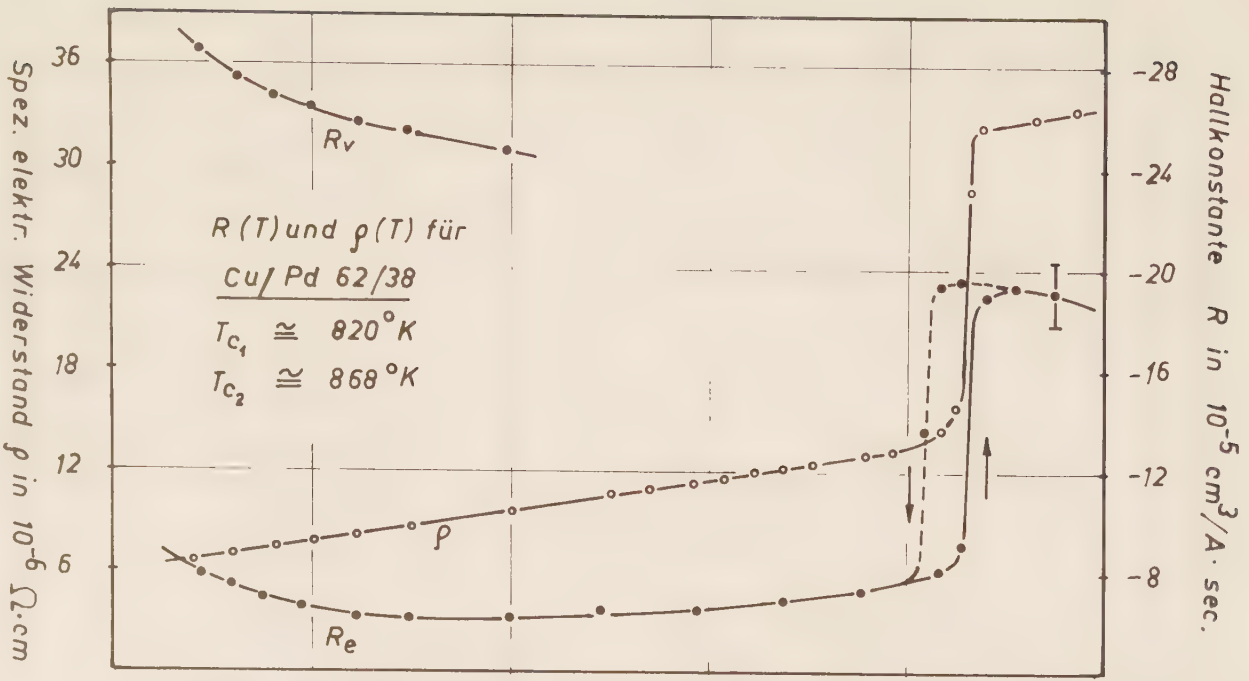

Spez. elektr. Widerstand ρ in 10⁻⁶ Ω·cm
36
30
24
18
12
6
Hallkonstante R in 10⁻⁵ cm³/A·sec.
-28
-24
-20
-16
-12
-8
200
400
600
800
1000° K
R (T) und ρ (T) für
Cu/ Pd 62/38
T_c1 ≅ 820° K
T_c2 ≅ 868° K
R_v
ρ
R_e

Bild 15

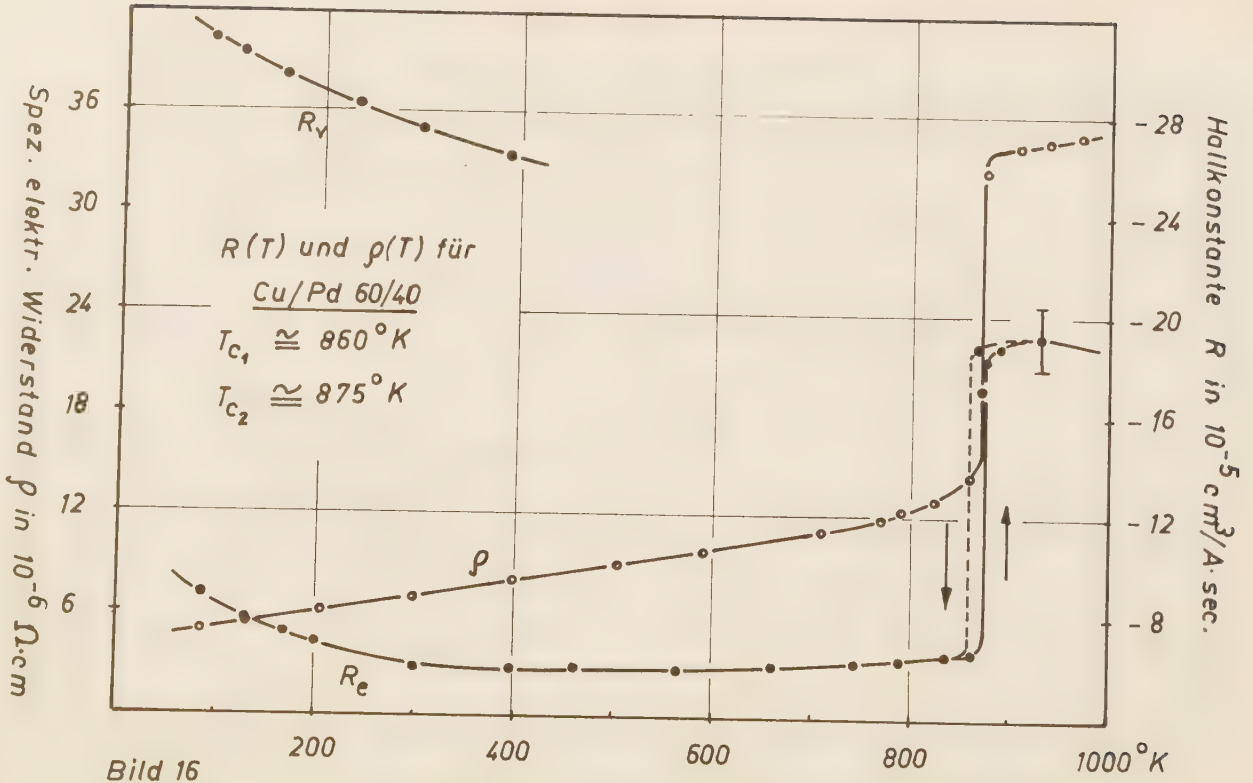

Spez. elektr. Widerstand ρ in 10⁻⁶ Ω·cm
Hallkonstante R in 10⁻⁵ cm³/A·sec.
36
30
24
18
12
6
28
24
20
16
12
8
200
400
600
800
1000°K
R(T) und ρ(T) für
Cu/Pd 60/40
T_c1 ≅ 860°K
T_c2 ≅ 875°K
R_v
ρ
R_e

Bild 16

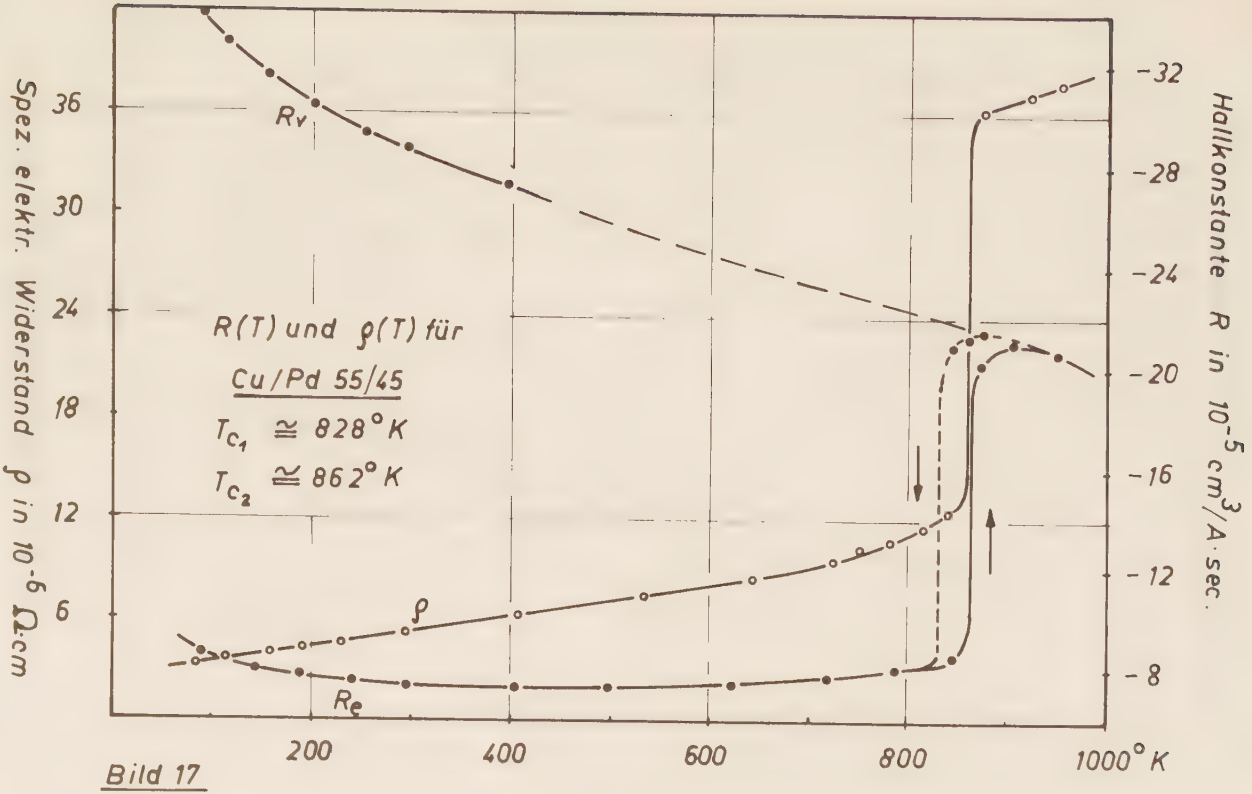

Spez. elektr. Widerstand ρ in 10⁻⁶ Ω·cm
Hallkonstante R in 10⁻⁵ cm³/A·sec.
R(T) und ρ(T) für
Cu/Pd 55/45
T_c1 ≅ 828° K
T_c2 ≅ 862° K
R_V
ρ
R_e
36
30
24
18
12
6
-32
-28
-24
-20
-16
-12
-8
200
400
600
800
1000° K

Bild 17

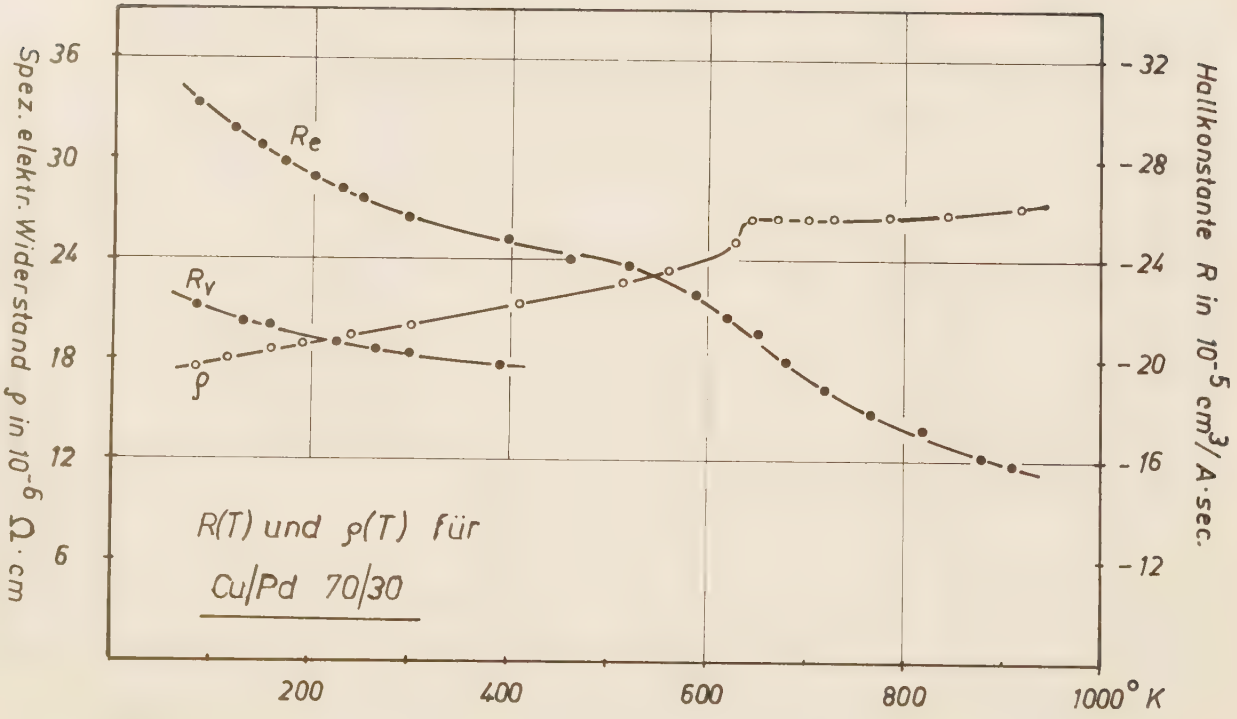

Spez. elektr. Widerstand ρ in 10⁻⁶ Ω·cm
36
30
24
18
12
6
Hallkonstante R in 10⁻⁵ cm³/A·sec.
-32
-28
-24
-20
-16
-12
200
400
600
800
1000° K
Re
Rv
ρ
R(T) und ρ(T) für
Cu/Pd 70/30

Bild 18

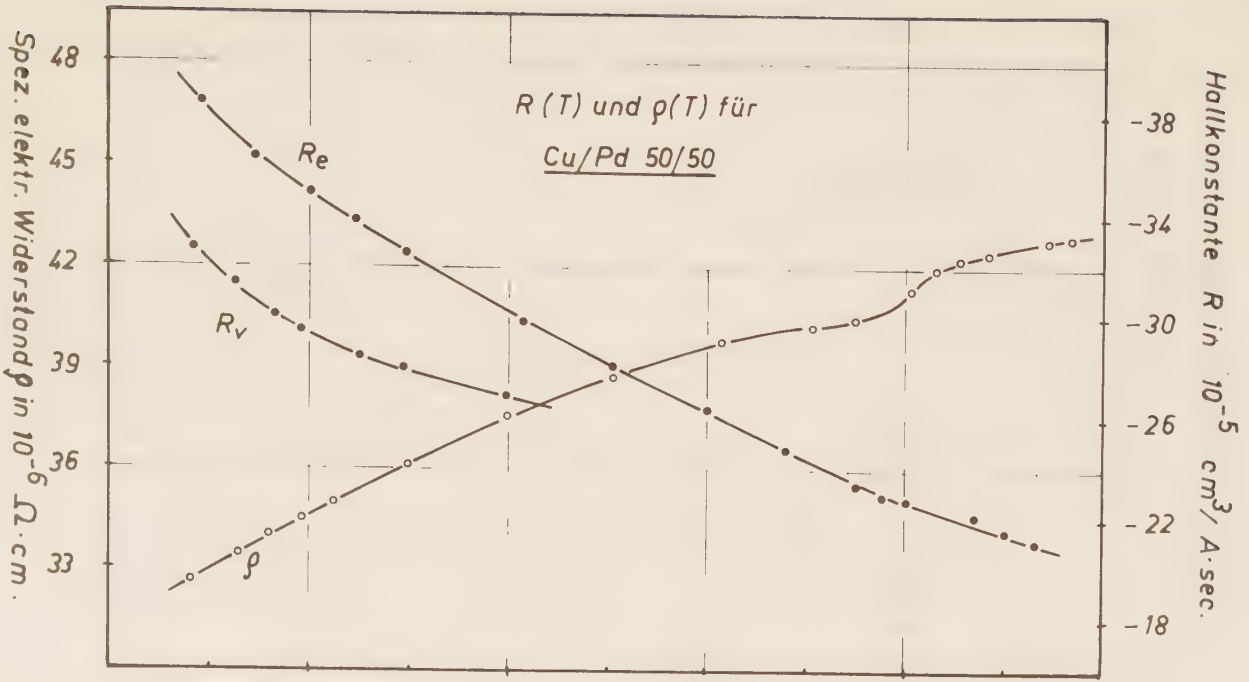

R (T) und ρ(T) für
Cu/Pd 50/50
Re
Rv
ρ
48
45
42
39
36
33
-38
-34
-30
-26
-22
-18
200
400
600
800
1000°K
Spez. elektr. Widerstand ρ in 10⁻⁶ Ω·cm.
Hallkonstante R in 10⁻⁵ cm³/A·sec.

Bild 19

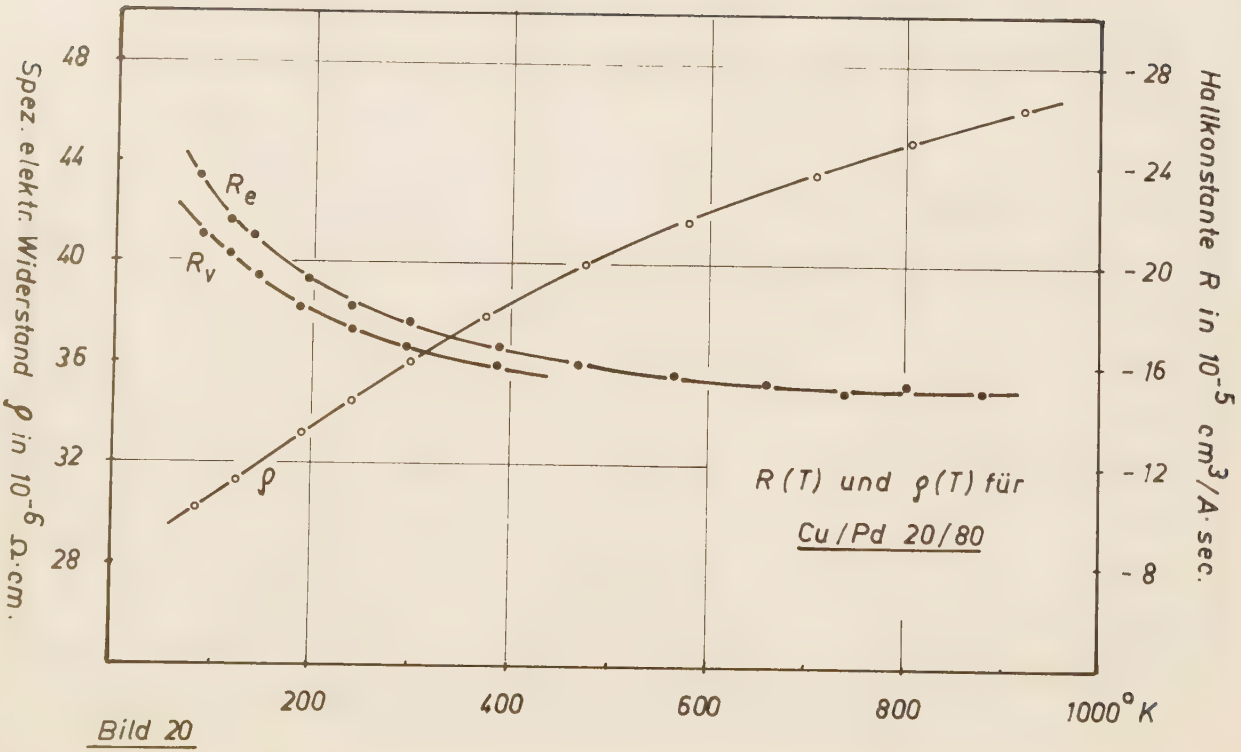

Spez. elektr. Widerstand ρ in 10^{-6} Ω·cm.
48
44
40
36
32
28
Hallkonstante R in 10^{-5} $cm^3/A \cdot sec.$
- 28
- 24
- 20
- 16
- 12
- 8
R_e
R_v
ρ
R(T) und ρ(T) für
Cu/Pd 20/80
200
400
600
800
1000° K

Bild 20

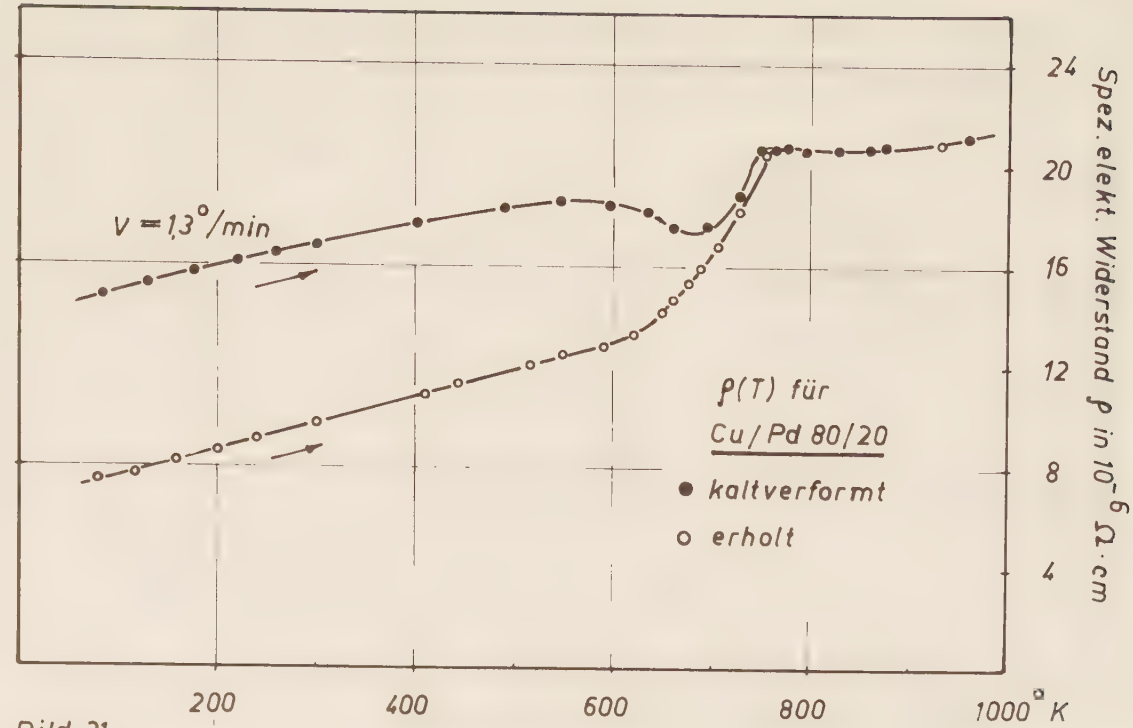

V = 1,3°/min
ρ(T) für
Cu/Pd 80/20
● kaltverformt
○ erholt
24
20
16
12
8
4
Spez. elekt. Widerstand ρ in 10⁻⁶ Ω·cm
200
400
600
800
1000° K

Bild 21

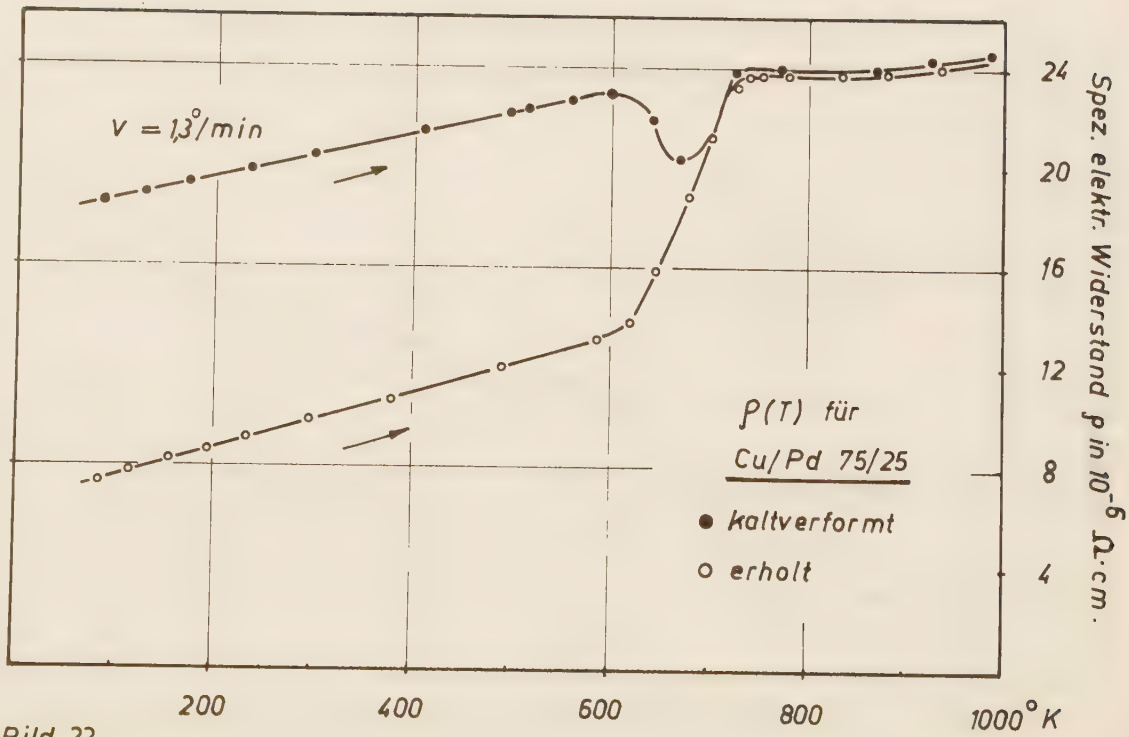

V = 1,3°/min
ρ(T) für
Cu/Pd 75/25
● kaltverformt
○ erholt
200
400
600
800
1000° K
24
20
16
12
8
4
Spez. elektr. Widerstand ρ in 10⁻⁶ Ω·cm.

Bild 22

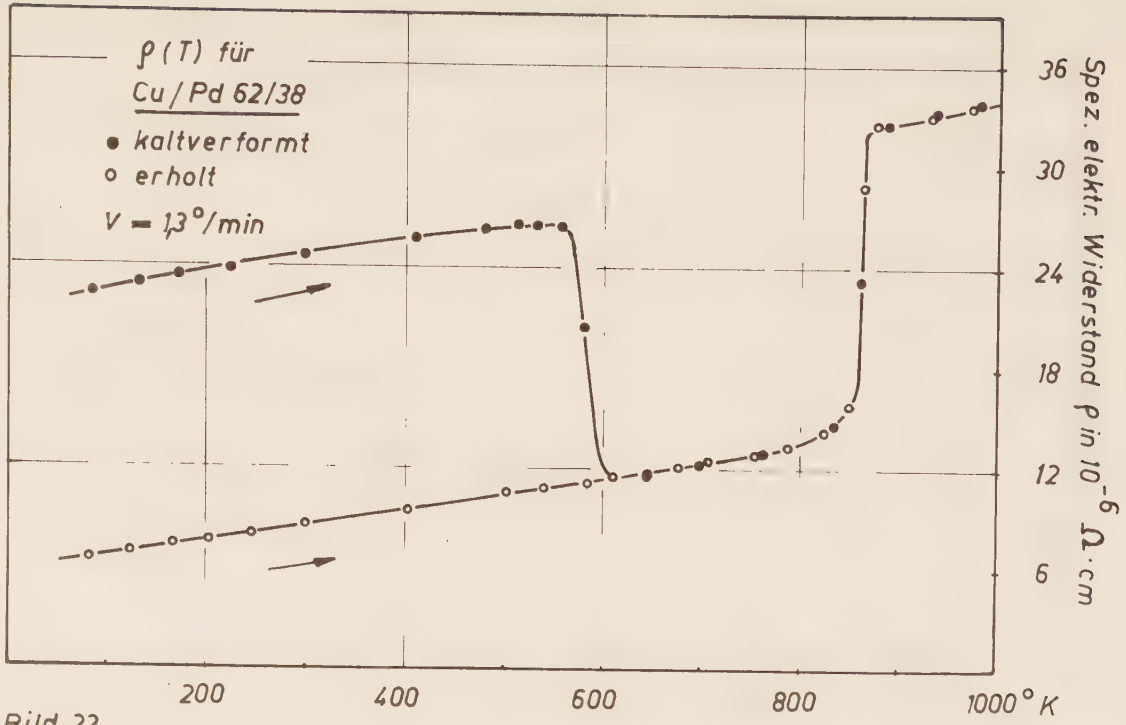

ρ (T) für
Cu / Pd 62/38
● kaltverformt
○ erholt
V = 1,3°/min
36
30
24
18
12
6
Spez. elektr. Widerstand ρ in 10⁻⁶ Ω·cm
200
400
600
800
1000° K

Bild 23

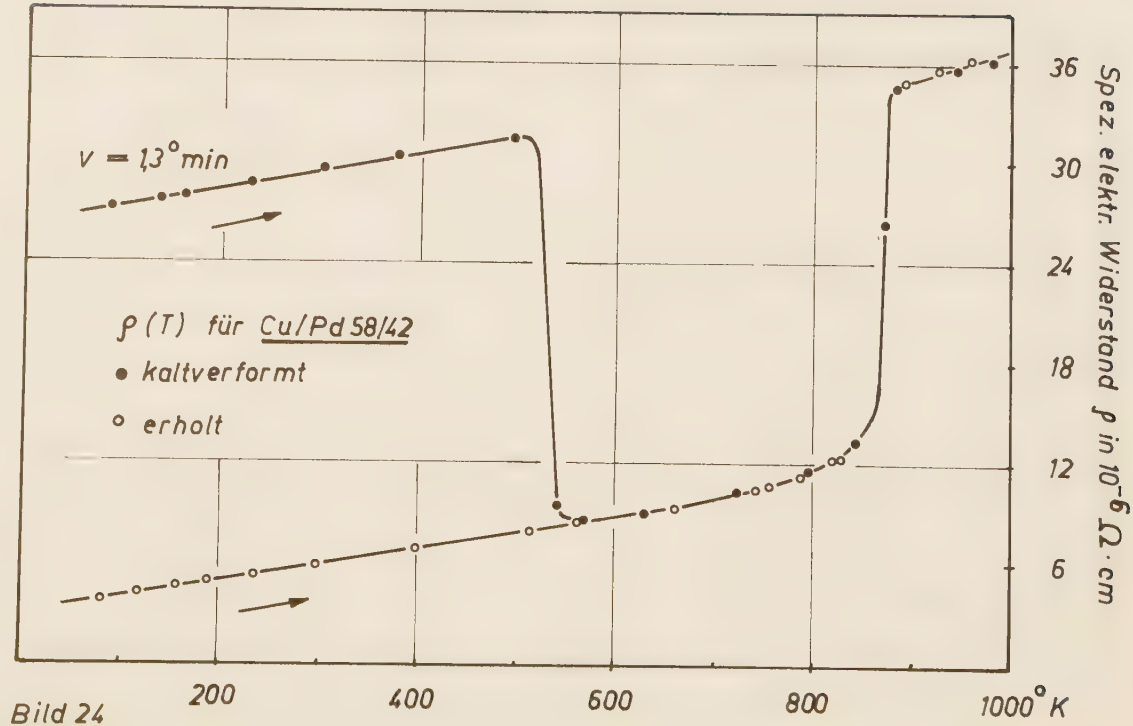

v = 1,3° min
ρ (T) für Cu/Pd 58/42
• kaltverformt
○ erholt
36
30
24
18
12
6
Spez. elektr. Widerstand ρ in 10⁻⁶ Ω · cm
200
400
600
800
1000° K

Bild 24

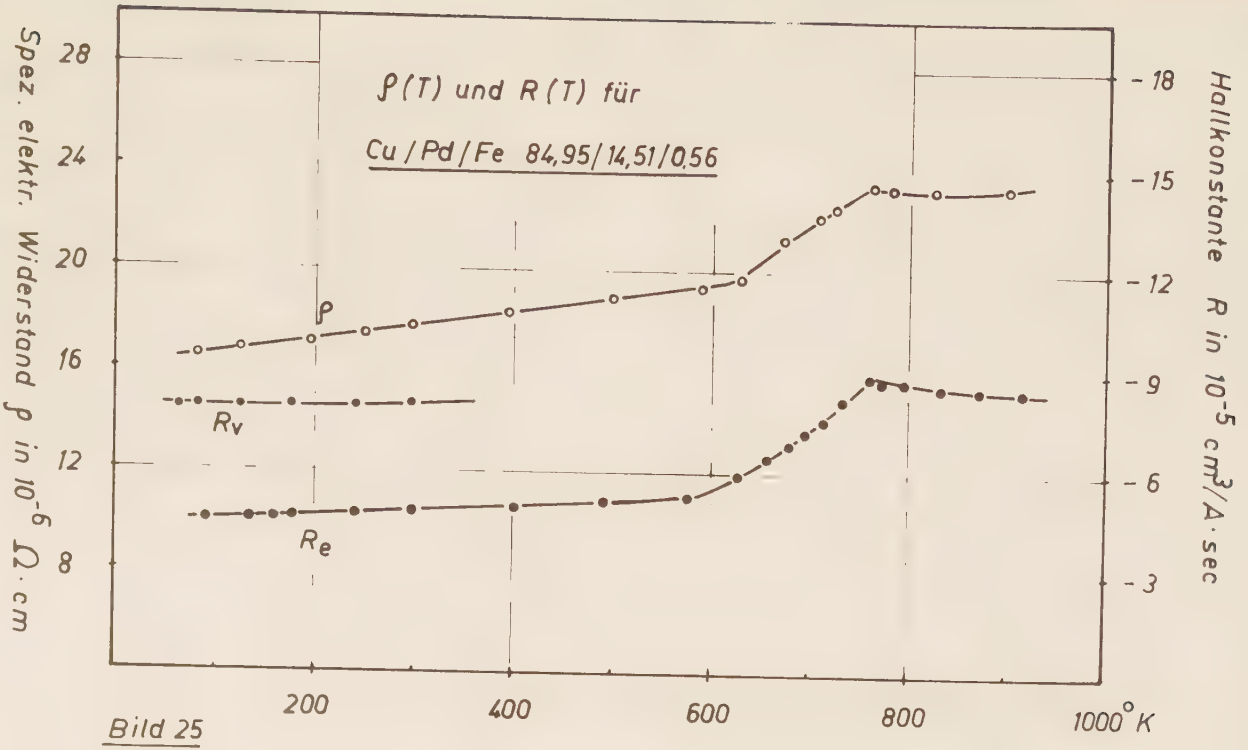
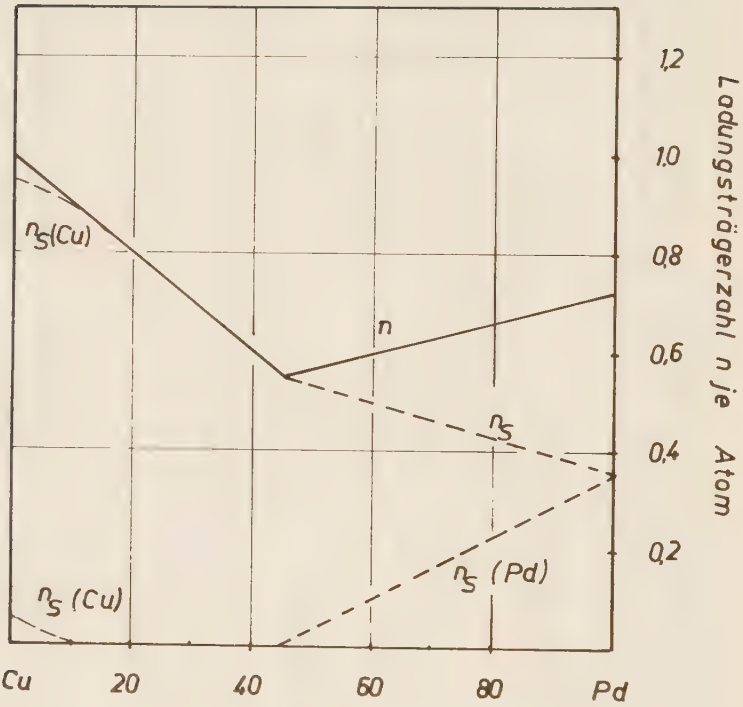

ρ(T) und R(T) für
Cu / Pd / Fe 84,95/14,51/0,56
ρ
R_V
R_e
Spez. elektr. Widerstand ρ in 10^{-6} Ω·cm
Hallkonstante R in 10^{-5} $cm^3/A \cdot sec$
28
24
20
16
12
8
- 18
- 15
- 12
- 9
- 6
- 3
200
400
600
800
1000° K

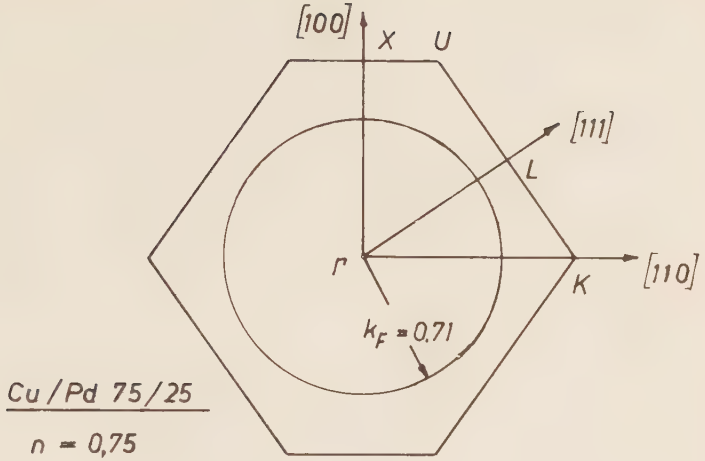
Bild 25



Ladungsträgerzahl im System Kupfer – Palladium
nach dem "rigid – band model"

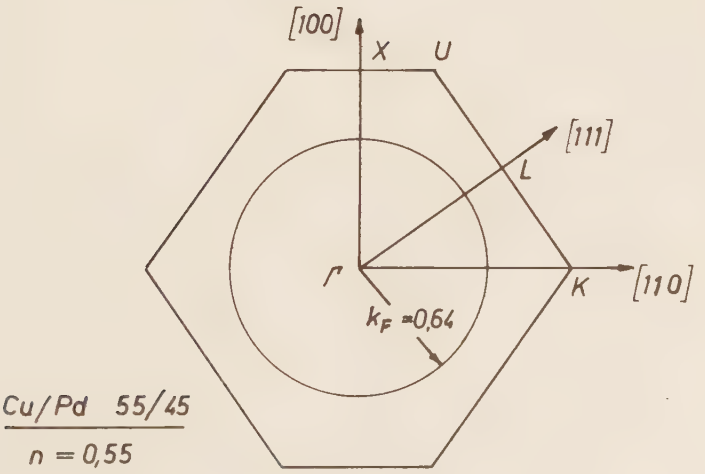
$n = n_S + n_d$

Bild 26



Cu / Pd 75/25

n = 0,75

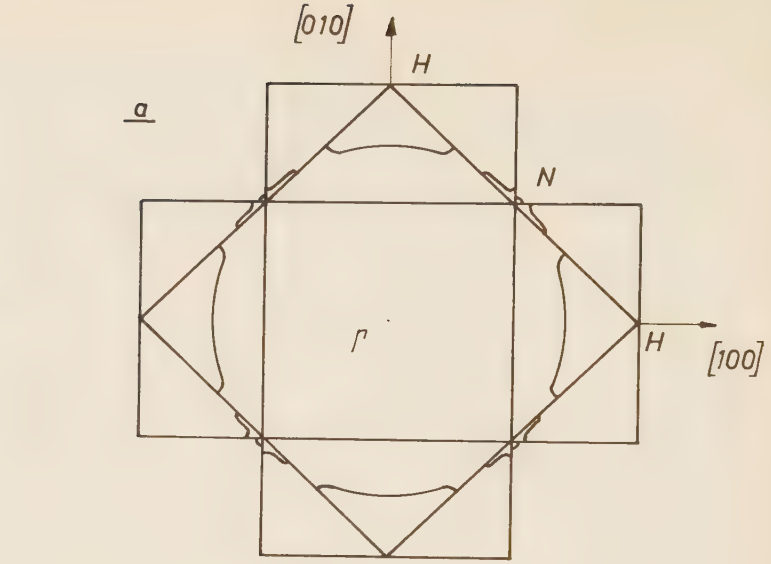


Cu/Pd 55/45

n = 0,55

Schnitt durch die erste Brillouinzone des kubisch flächenzentrierten Gitters mit verschiedenen Elektronendichten.

Bild 27



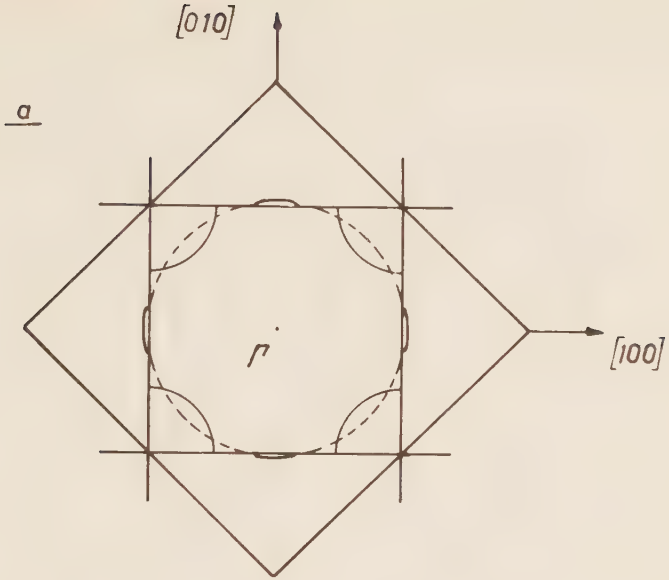
b

2. Brillouinzone 3. Brillouinzone 4. Brillouinzone

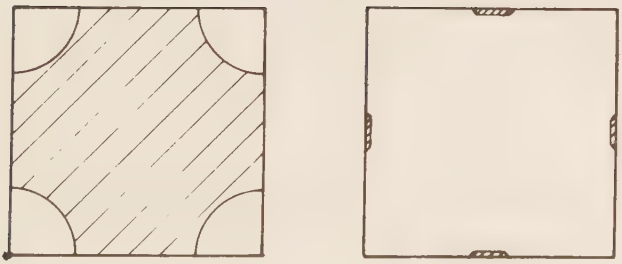
a: Schnitt durch die Brillouinzonen der geordneten Cu_3Pd - Legierungen und den Fermikörper

b: Reduziertes Zonenschema

Bild 28



b



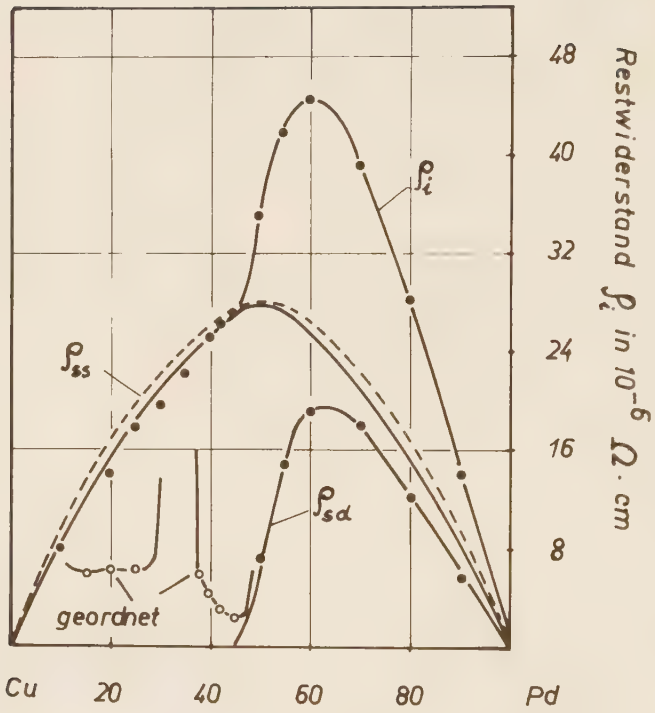
1. Brillouinzone

2. Brillouinzone

a: Schnitt durch die Brillouinzonen der geordneten Cu/Pd 55/45 – Legierung und den Fermikörper

b: Reduziertes Zonenschema

Bild 29



Restwiderstand im System Kupfer–Palladium

$$\rho_{sd} = \rho_i - \rho_{ss}$$

Bild 30

BAMBERGER FOTODRUCK - RUDOLF RODENBUSCH
8600 BAMBERG - Markusplatz 22 - Tel.: 09 51 / 6 27 94